

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Солнышков И.В.<sup>1</sup>, Порозова С.Е.<sup>1</sup>, Карманов В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, [keramik@pm.pstu.ac.ru](mailto:keramik@pm.pstu.ac.ru)

Целью проведенной работы является изучение кристаллизации кремнеземсодержащих покрытий на поверхности высокопористых ячеистых материалов из кварцевого стекла. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеноструктурного анализа был исследован фазовый состав кремнеземсодержащих покрытий на поверхности кварцевого стекла. В работе показано, что кремнезоль, не содержащий солей вольфрама и марганца, не кристаллизуется даже после термообработки до 800°C. При поликомпонентном составе покрытий образуется  $\alpha$ -кристобалит. Предварительная обработка поверхности аммиачным кремнеземом приводит к появлению глобулярных структур размером 50 нм, которые затем при нанесении покрытия Na(K)-W-Mn/SiO<sub>2</sub> образуют более крупные глобулы размером 200–400 нм с порами между ними 170–180 нм. В состав глобул наряду с  $\alpha$ -кристобалитом также входит гюбнерит MnWO<sub>4</sub>.

Ключевые слова: кварцевое стекло, кристаллизация, кремнеземсодержащие покрытия, рамановская спектроскопия

## STUDY OF CRYSTALLIZATION OF SILICA-CONTAINING COATING ON THE QUARTZ GLASS SURFACE

Solnyshkov I.V.<sup>1</sup>, Porozova S.E.<sup>1</sup>, Karmanov V.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, 614990, Komsomolsky Av. 29, [keramik@pm.pstu.ac.ru](mailto:keramik@pm.pstu.ac.ru)

Purpose to the work carried out is to examine the crystallization of silica-containing coating on the surface of highly porous cellular materials made of quartz glass. With the use of Raman spectroscopy and X-ray analysis was investigated the phase composition of silica-containing coating on the quartz glass surface. It has been shown that silica sol containing no tungsten, and manganese salts not crystallize even after heat treatment up to 800 deg. C. At multicomponent structure of coatings  $\alpha$ -cristobalite is formed. Pretreatment silica sol ammonia leads to globular structures with a size of 50 nm, then during coating Na (K) -W-Mn / SiO<sub>2</sub> forms larger size 200–400 nm globules with pores 170–180 nm between them. The structure of the globules along with  $\alpha$ -cristobalite includes hubnerite MnWO<sub>4</sub>.

Keywords: quartz glass, crystallization, silica-containing coating, Raman spectroscopy

Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ), полученные методом дублирования полимерной матрицы [1], обладают низким гидравлическим сопротивлением [2, 3], что позволяет рассматривать их в качестве эффективных композиционных материалов для применения в различных областях промышленности. Значительный интерес представляет использование ВПЯМ как носителей катализаторов эффективных геометрических форм, в частности блочного типа. Разработка пористых материалов с активными компонентами на поверхности – путь к созданию новых катализаторов, в том числе и для процессов химического и нефтехимического синтеза [4]. В настоящее время гетерогенный катализ – главный и наиболее перспективный путь вовлечения в химическую переработку природного и попутных газов. По запасам этого сырья Россия занимает одно из первых мест в мире. Наиболее рациональными представляются одностадийные методы переработки метана в продукты нефтехимии, в частности процесс окислительной конденсации метана (ОКМ).

В ряду многочисленных катализаторов ОКМ к числу наиболее эффективных относится композитный материал на основе  $\text{SiO}_2$ , содержащий оксиды марганца, вольфрама и щелочного металла (натрия или калия), —  $\text{Na(K)-W-Mn/SiO}_2$  [5]. Материал получают как обычной пропиткой солями, так и термообработкой сухой порошковой смеси [5, 6]. Считается [5], что для катализа превращений метана в продукты конденсации необходимо наличие в составе катализатора  $\text{SiO}_2$ , закристаллизованного в присутствии  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . По данным А.Г. Дедова с сотрудниками [6, 7], свежеприготовленный катализатор  $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ , содержащий метастабильный кристобалит, при температурах конверсии метана претерпевает отжиг, приводящий к стабильной двухфазной смеси тридимит-кварц. На основании полученных данных авторы [7] сделали вывод о необходимости присутствия нестехиометрической фазы тридимита для протекания стабильной во времени реакции.

**Цель** проведенной работы – изучение кристаллизации кремнеземсодержащих покрытий на поверхности ВПЯМ кварцевого стекла.

#### **Материалы и методы исследования**

Образцы ВПЯМ для нанесения активных компонентов получали методом дублирования полимерной матрицы суспензией кварцевого стекла. Спекание проводили при  $1350^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

Осаждение активных компонентов на пористые материалы проводилось с помощью водных растворов соответствующих реагентов: 5%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , раствора  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ , 1%-ного раствора уксуснокислого марганца и раствора аммиачного кремнезоля (ООО «НТЦ Компас», г. Казань). В качестве предварительной обработки поверхностей применяли травление в слабых водных растворах плавиковой кислоты в течение 5 мин.

Для получения кремнезоля из раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  использовали катионит марки КУ-2-8чС (ГОСТ 20298-74) с целью частичного удаления ионов натрия. Образцы ВПЯМ после предварительной обработки погружали в свежеприготовленные поликомпонентные кремнезоли и выдерживали в течение 30–90 мин. Далее удаляли избытки золя, сушили и проводили термообработку ( $800^\circ\text{C}$ ) для образования прочно сцепленного с основой слоя диоксида кремния с примесями введенных в золь на стадии его приготовления ионов.

Фазовый состав покрытий исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света *SENTERRA* (Bruker, Германия). Использовали лазерное излучение с длиной волны 532 нм. Расшифровку спектров проводили с использованием справочной литературы [8].

Микроструктуру покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе *ULTRA 55* (*Carl Zeiss*, Германия).

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре *XRD-6000 Shimadzu*, в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Обработку дифрактограмм осуществляли с использованием пакета программ для сбора и обработки данных *Shimadzu XRD-6000/7000 v.5.21*. Расшифровку дифрактограмм проводили на основе лицензионной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-2.

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследования фазового состава полученных покрытий проводили методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). На рисунке 1 представлен фрагмент дифрактограммы образца ВПЯМ кварцевого стекла после травления в слабом растворе плавиковой кислоты. В интервале углов Брэгга  $15\text{--}30^\circ$  фиксируется гало аморфной фазы диоксида кремния. Кристаллические фазы в материале отсутствуют.

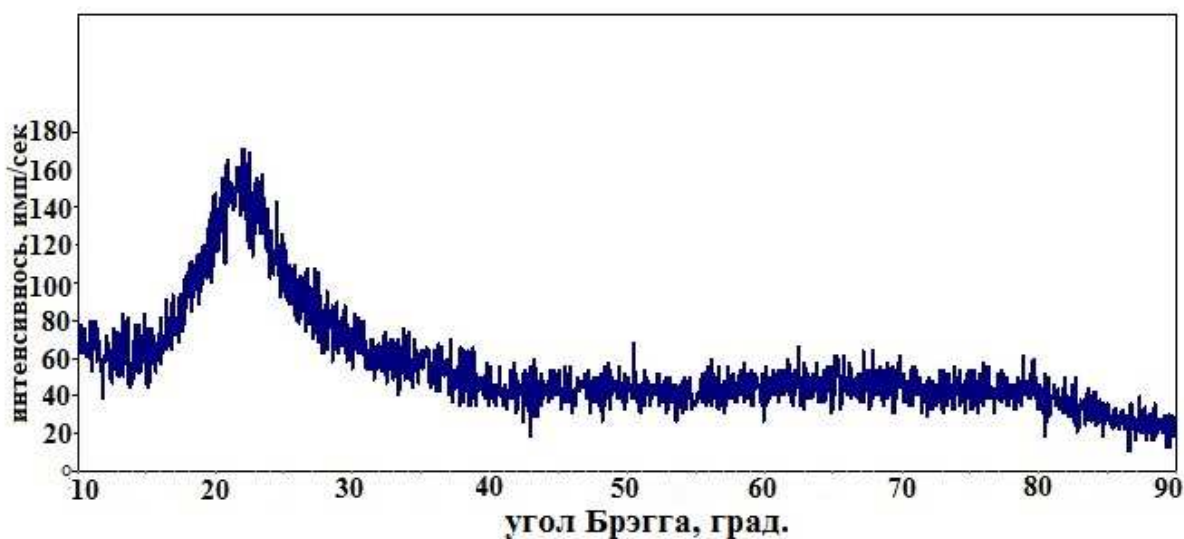


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы поверхности образца после травления

После нанесения из солевых растворов каталитических композиций и сушки покрытий кристаллические фазы также отсутствуют. Покрытие на основе диоксида кремния, нанесенного из обработанного катионитом силиката натрия, не кристаллизуется даже после прокаливания при  $800^\circ\text{C}$ . Добавление солей вольфрама и марганца приводит к выделению кристаллических фаз. На рисунке 2 приведены фрагменты дифрактограмм покрытий после прокаливания при  $800^\circ\text{C}$ .

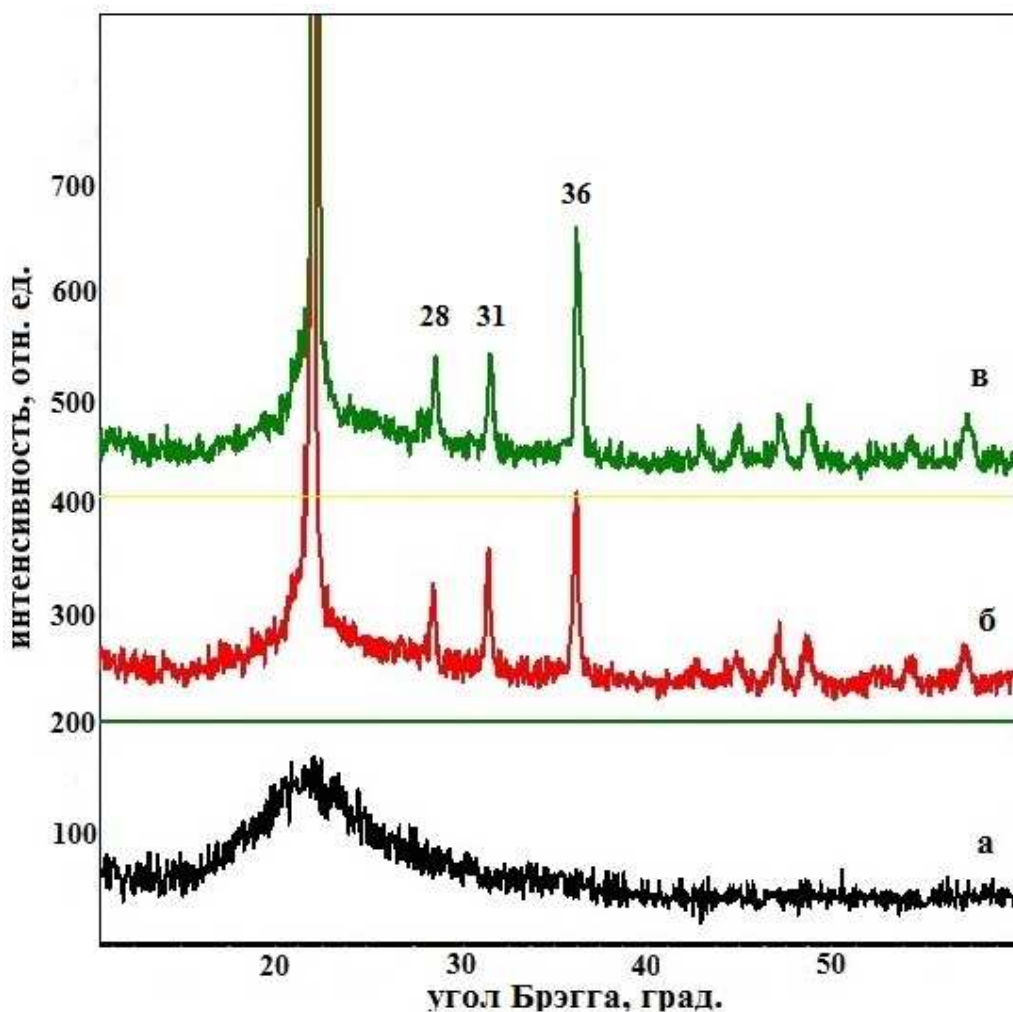


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм покрытий после прокаливания при  $800^{\circ}\text{C}$ :  
*а* – кремнезоль; *б* – состав  $\text{Na-W/SiO}_2$ ; *в* – состав  $\text{Na-W-Mn/SiO}_2$

При отсутствии в составе покрытия марганца (рис. 2а) покрытие кристаллизуется в форме  $\alpha$ -кristобалита (PDF № 83-541). При наличии марганца в составе покрытия можно выделить также незначительное количество кварца (PDF № 83-541).

На рисунке 3 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры) полученных покрытий. Результаты подтверждают данные РСА: покрытие на основе диоксида кремния, нанесенного из обработанного катионитом силиката натрия, не кристаллизуется даже при прокаливании. Добавление солей вольфрама и марганца приводит к кристаллизации покрытий. В обоих случаях покрытия кристаллизуются в форме  $\alpha$ -кristобалита [8]. Интерес представляет отсутствие различий фазового состава. Выделяемый на дифрактограммах покрытия состава  $\text{Si-Na-W-Mn}$  кварц, по-видимому, недостаточно хорошо окристаллизован и не фиксируется на КР-спектрах.

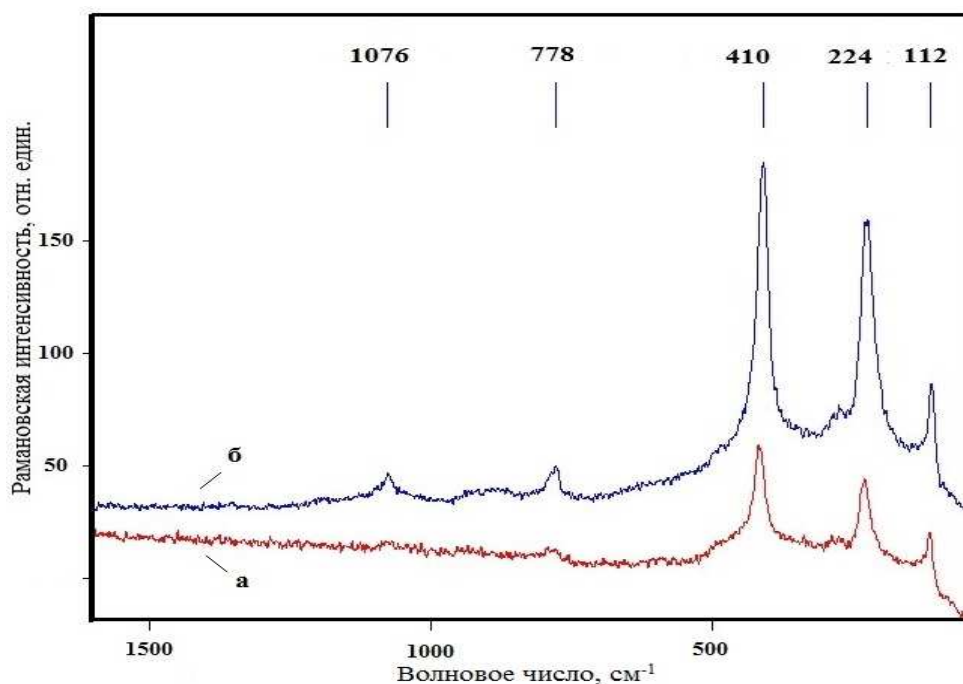


Рис. 3. КР-спектры покрытий после прокаливания при 800<sup>0</sup>С:

*а* – состав Na-W/SiO<sub>2</sub>; *б* – состав Na-W-Mn/SiO<sub>2</sub>

Полученные покрытия отличались наличием значительного количества трещин, образовавшихся при сушке кремнезоля. Опробован вариант предварительного нанесения аммиачного кремнезоля с последующим повторением процедуры нанесения. На рисунке 4 представлены КР-спектры покрытий.

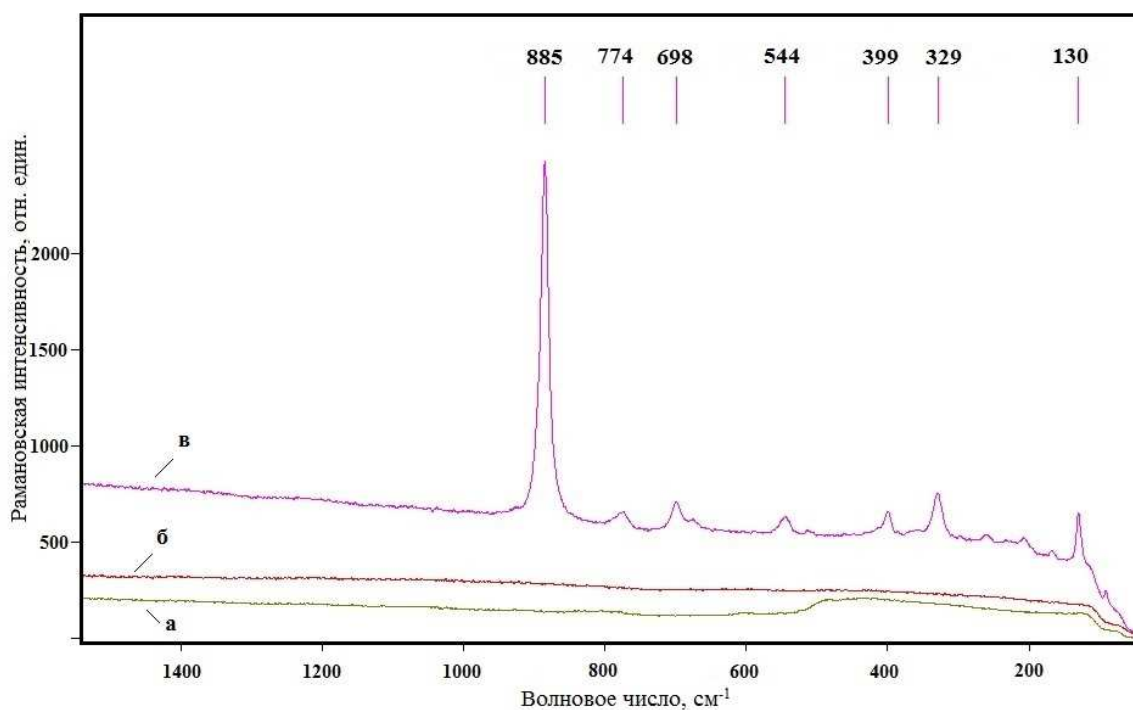


Рис. 4. КР-спектры покрытий после прокаливания при 800<sup>0</sup>С:

*а* – кремнезоль; *б* – Na-W/SiO<sub>2</sub>; *в* – состав Na-W-Mn/SiO<sub>2</sub>

Основные пики кристаллической фазы сильно отличаются от полученных ранее для покрытий, синтезированных на основе кремнезоля из силиката натрия, и не соответствуют ни одной кристаллической форме кремнезема. Литературный поиск [8] позволил идентифицировать полученную кристаллическую фазу. Положение пиков ( $\text{см}^{-1}$ ) соответствует пикам кристаллов гюбнерита  $\text{MnWO}_4$ : 885(10), 395(1), 323(2), 770-702, 543(2). Незначительное смещение может быть объяснено сложностью состава и нестехиометричностью получившейся фазы. При обработке спектра и удалении пиков гюбнерита можно выделить значительно менее интенсивные пики  $\alpha$ -кристобалита. На рисунке 5 приведены СЭМ-изображения полученных покрытий.

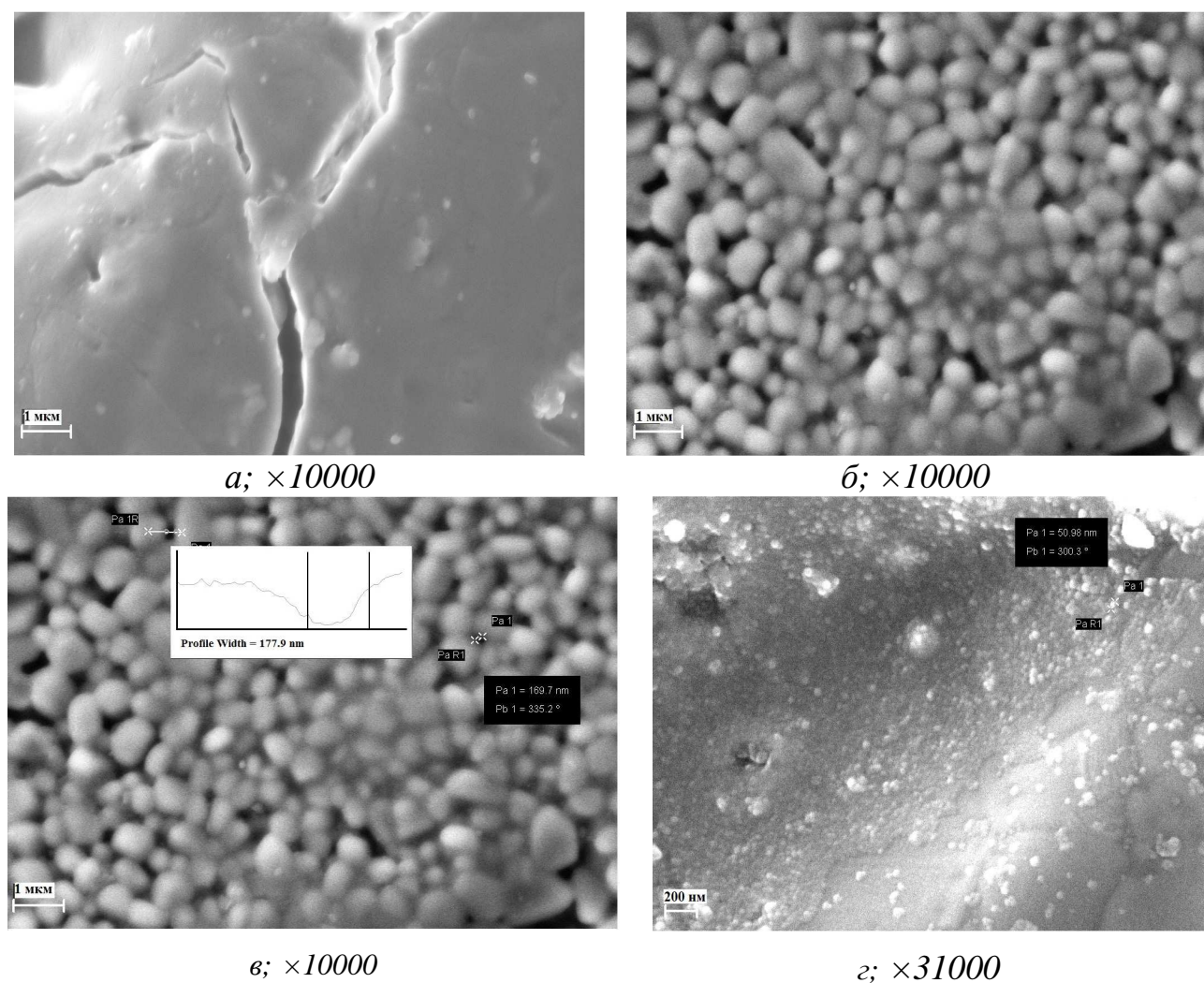


Рис. 5. СЭМ-изображения полученных покрытий: а – состав  $\text{Na-W/SiO}_2$ ; б – состав  $\text{Na-W-Mn/SiO}_2$ ; в – определение размеров элементов структуры, состав  $\text{Na-W-Mn/SiO}_2$ ; г – покрытие из аммиачного кремнезоля

Покрытие состава  $\text{Na-W/SiO}_2$  (рис. 5а) отличается наличием значительного количества трещин. При введении марганца отмечено выделение глобулярных структур (рис. 5б). Размер глобул 200–400 нм, расстояние между глобулами (поры в покрытии) до 170–180 нм (рис. 5в). Аналогичную глобулярную структуру имело однослойное покрытие из аммиачного

кремнезоля, нанесенное непосредственно на поверхность ВПЯМ (рис. 5г). Размер глобул при этом оценивали в 50 нм.

### **Выводы**

Кристаллизация покрытий во всех исследованных случаях происходила только при термообработке. Кремнезоль без добавок не кристаллизовался даже после 800<sup>0</sup>С. Добавление солей вольфрама и марганца приводило к выделению  $\alpha$ -кristобалита и (при наличии Mn) незначительного количества кварца. При использовании подслоя из промышленного аммиачного кремнезоля наиболее хорошо окристаллизованной фазой в составе Na-W-Mn/SiO<sub>2</sub> является гюбнерит MnWO<sub>4</sub>. Интенсивность пиков  $\alpha$ -кristобалита существенно меньше. Образования тридимита в свежеприготовленных покрытиях не отмечено.

### **Список литературы**

1. Арутюнов В.С. Роль газохимии в инновационном развитии России // Газохимия. – 2008. – № 1. – С. 10–21.
2. Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О. Новые катализаторы окислительной конденсации метана – мезопористые аморфные силикаты редкоземельных элементов // Доклады академии наук. 2008. Т. 422. № 4. С. 498–500.
3. Кирсанов Ю.А., Назипов Р.А., Иванова Е.И., Жукова С.Ю. Теплоотдача и сопротивление высокопористого материала // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – № 4. – С. 163–171.
4. Крылов О.В, Арутюнов В.С. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 361 с.
5. Митричев И.И., Кольцова Э.М., Женса А.В. Компьютерное моделирование газодинамической обстановки внутри каналов высокопористого ячеистого материала // Фундаментальные исследования. Электронный журнал. – 2012. – № 11–2. – С. 440–446; URL: [www.rae.ru/fs/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=9999770](http://www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=9999770) (дата обращения: 18.04.2015).
6. Нипан Г. Д., Дедов А. Г., Локтев А. С., Кецко В. А., Кольцова Т. Н. Оксидно-кремниевые композиты в катализе окислительной конденсации метана: роль фазового состава // Доклады академии наук, 2008, том 419, № 5, с. 646-649.
7. Орлов Р.Ю., Вигасина М.Ф., Успенская М.Е. Спектры комбинационного рассеяния минералов. Справочник. Москва: ГЕОС, 2007. 142 с.
8. Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Высокопористые проницаемые материалы / Науч. ред. В.Н. Анциферов; УрО РАН. – Екатеринбург, 2002. – 262 с.

**Рецензенты:**

Оглезнева С.А., д.т.н., профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь;

Сиротенко Л.Д., д.т.н., профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь.