

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ТЕРМИЧЕСКАЯ  
СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ  
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ ПЕРОКСО-МЕТОДОМ**

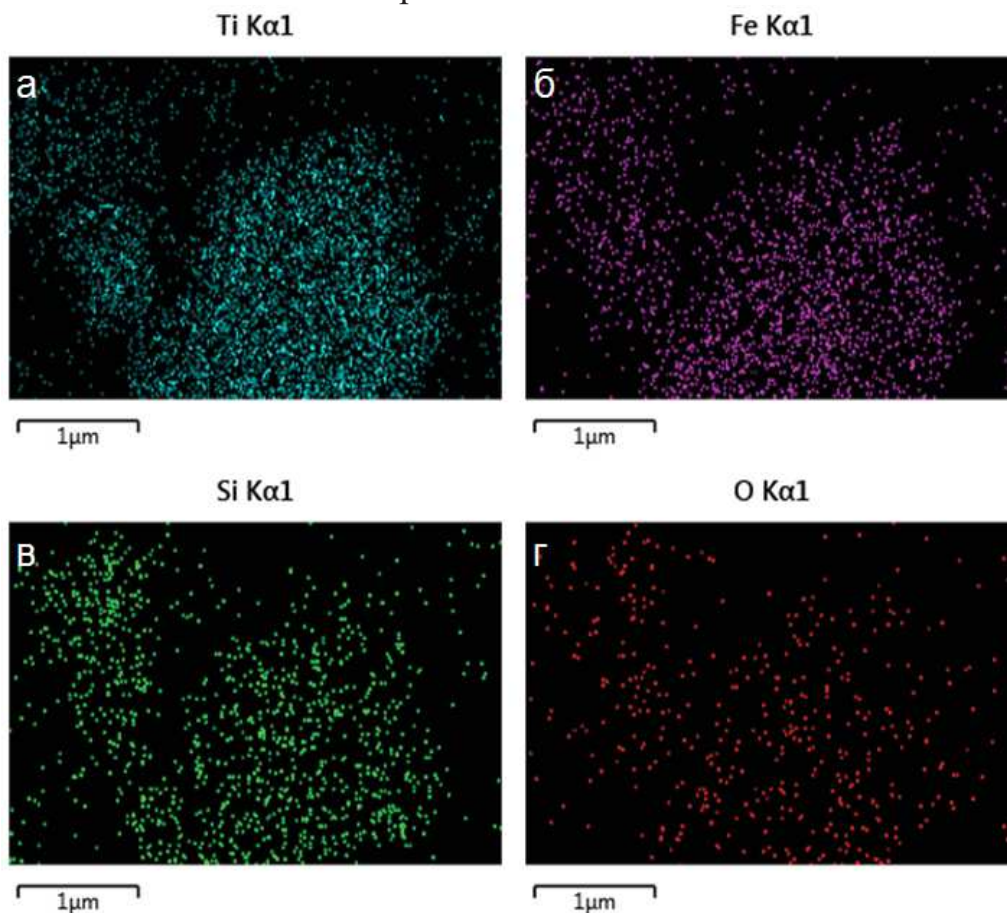
Гидротермальный пероксо-метод позволяет в контролируемых условиях получать наночастицы анатаза высокой чистоты и кристалличности без использования дорогостоящих и токсичных титанорганических прекурсоров [1]. В то же время, в настоящее время в литературе отсутствуют сведения об использовании данной методике для получения композитных наноматериалов.

Нами разработана методика получения наноконпозитов на основе ядер магнетита, покрытых оболочкой смешанного оксида титана/кремния. Частицы магнетита получали осаждением насыщенным гидроксидом аммония из эквимольной смеси водных растворов сульфата железа(II) и хлорида железа(III) при непрерывном воздействии ультразвука (концентрации солей в исходном растворе составляли соответственно 0,013 моль/л и 0,026 моль/л). С целью предотвращения агрегации частиц и защиты их от окисления пероксидом водорода отмытые ядра магнетита стабилизировали поливиниловым спиртом путём ультразвукового диспергирования в горячем водном растворе ПВС ( $M_w$  85000-124000, концентрация 20 г/л) до получения стабильной суспензии [2]. В качестве прекурсора диоксида титана использовали свежеполученный водный раствор пероксотитановой кислоты (получен растворением гидратированного геля диоксида титана в 30% перекиси водорода, значение рН раствора довели до 9 насыщенным гидроксидом аммония).

При выдерживании на ледяной бане и интенсивном перемешивании к раствору приливали заданный объём суспензии частиц магнетит/ПВС, чтобы расчётное мольное отношение железа и титана составляло соответственно 3:10. Сразу же после этого вводили в смесь заданный объём свежеполученного золя кремниевой кислоты (рН 2, получен пропусканием 2% масс. водного раствора силиката натрия через колонку с катионитом), чтобы расчётное мольное отношение кремния и титана составляло соответственно 1:2. Смесь, объём которой довели дистиллированной водой до 80 мл, переносили в автоклав объёмом 140 мл и проводили гидротермальную

обработку в течение 24 часов при температуре 180 °С и саморегулирующемся давлении. После извлечения из автоклава частицы отмывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом при 100 °С. Итоговый выход композита составил 91% масс. от теоретического.

Частицы полученного композита были подвергнуты элементному анализу с элементным картированием методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-7001F, оснащённого приставкой EDS Oxford INCA X-max 80. Съёмка проводилась при увеличении 30000 по трём локациям площадью 12,0 мкм<sup>2</sup> каждая с последующим усреднением результатов. Элементное картирование (рис. 1) показало равномерное распределение железа, кремния и титана по всему объёму частиц, что указывает на образование композитных материалов.



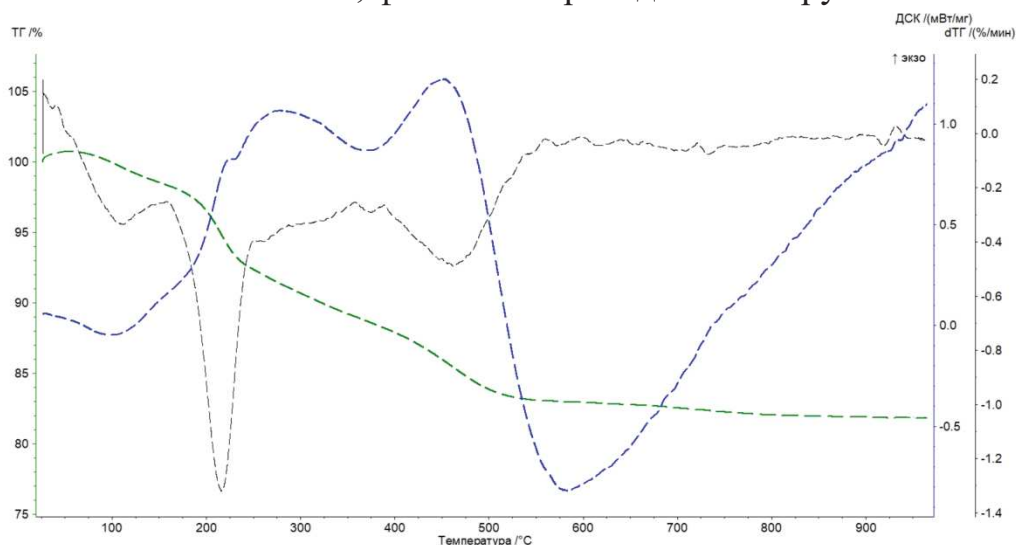
**Рисунок 1 – Элементное картирование образца композита: титан (а), железо (б), кремний (в), кислород (г)**

Экспериментально определённый элементный состав (табл. 1) по железу, кремнию и титану оказался чрезвычайно близок к расчётному.

**Таблица 1 – Элементный состав образца в атомных процентах**

Элемент	O	Si	Ti	Fe
Максимальное значение	80,53%	14,02%	24,75%	9,89%
Минимальное значение	51,37%	4,33%	7,88%	4,78%
Среднее значение	64,28%	9,29%	19,12%	7,31%
Стандартное отклонение	14,86%	4,85%	9,73%	2,56%

Термоаналитическое исследование проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA Jupiter 449F1 с держателем для ТГ/ДСК типа S. Использовали корундовые микроиглы (80 мкл) с крышечкой с газообменным отверстием, окислительную атмосферу (сухой воздух), скорость продувки 50 мл/мин. Кривая термического анализа образца композита (рис. 2) имеет довольно сложный профиль из-за наложения эндотермических эффектов удаления воды и углекислого газа и ряда экзотермических эффектов: сгорания поливинилового спирта, разложения магнетита на оксид железа(II) и оксид железа(III), окисления двухвалентного железа до трёхвалентного состояния, фазового перехода анатаз–рутил.



**Рисунок 2 – Кривые ТГ-ДТГ-ДСК для образца композита**

Термоаналитическое исследование показало наличие эндотермических пиков с уменьшением массы в интервалах около 110°C и 215°C, широкого экзотермического пика с уменьшением массы в интервале 400–525°C и широкого эндотермического пика без изменения массы в диапазоне примерно 500–650°C. Первые два указанных тепловых эффекта могут соответствовать удалению из материала адсорбированной и кристаллической воды [3]. Третий соответствует сгоранию поливинилового спирта до воды и углекислого газа [3]. Широкий четвёртый пик может на самом деле являться двумя перекрывающимися пиками, один из которых (в

интервале около 550°C) соответствует разложению магнетита на оксид железа(II) и оксид железа(III), а второй (в интервале около 650°C) соответствует остаточной кристаллизации аморфного диоксида титана в фазу анатаза [1, 4]. Таким образом, оптимальная температура постсинтетической обработки композита может лежать в диапазоне от 400°C до 500°C, что позволит удалить из композита всю связанную органику и предотвратить разложение ядер магнетита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ilkaeva, M. Comparative study of structural features and thermal behavior of mixed silica-titania xerogels prepared via the peroxy method and the conventional co-precipitation technique / M. Ilkaeva, I. Krivtsov, V. Avdin, S. Khainakov et al. // *Colloid Surface A*. – 2014. – V. 456. – P. 120–128.
2. Darwish, M.S.A. Synthesis of magnetite nanoparticles coated with polyvinyl alcohol for hyperthermia application / M.S.A. Darwish, L.M. Al-Harbi, A. Bakry // *J Therm Anal Calorim*. – 2022. – V. 147. – P. 11921–11930.
3. Al-Taweel, S. The influence of titanium dioxide nanofiller ratio on morphology and surface properties of TiO<sub>2</sub>/Chitosan nanocomposite / S. Al-Taweel, H. Saud, A.A.H. Kadhum, M.S. Takriff et al. // *Results Phys*. – 2019. – V. 13. – 102296.
4. Ene, V.L. Single Step Synthesis of Glutamic/tartaric Acid-stabilised Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Targeted Delivery Systems / V.L. Ene, I.A. Neacsu, O. Oprea, V.-A. Surdu // *Rev. Chim*. – 2020. – V. 71. – 230–238.