

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ФОСФАТУ ЦИНКУ ТА ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ

В. М. Богатирьов, М. В. Борисенко, М. В. Галабурда, О.І. Оранська

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: vbogat@ukr.net*

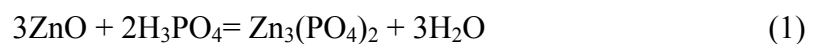
*Синтезовано серія зразків кремнезему, модифікованого фосфатом цинку ( $\text{SiO}_2/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) з використанням двостадійного методу, включаючи механічну обробку в фарфоровому барабані кульового млина суміші пірогенного кремнезему, ацетату цинку, фосфорної кислоти з дистильованою водою, з наступним сушінням порошку при 125 °С та завершальній термообробці зразків при 450 °С. Вміст фосфату цинку складало 0,1, 0,2 і 0,3 ммоль в розрахунку на 1 г  $\text{SiO}_2$ . Встановлено формування кристалічної фази кристалогідрату  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (орторомбічна модифікація) після 125 °С та безводної моноклінної фази  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  на поверхні кремнезему при 450 °С. Методом ІЧ-Фур'є спектроскопії дифузного відбиття показано присутність смуг поглинання в області 3760-3600  $\text{cm}^{-1}$ , які можна віднести до нерівноцінних структурних груп –ОН атомів кремнію та фосфору. З'ясовано, що збільшення кількості фосфату цинку в зразках супроводжується зменшенням питомої поверхні і показників вологопоглинання. Показано вплив отриманих фосфоровмісних наноконкомпозитів на термостабільність алкідної полімерної матриці з використанням методу термогравіметрії.*

**Ключові слова:** *фосфат цинку, пірогенний кремнезем, термоокислювальна деструкція, наноконкомпозит, вологопоглинання, термостійкість, поверхневі активні центри.*

### Вступ

Перспективність використання пірогенного кремнезему для синтезу наноконкомпозитів обумовлена декількома важливими чинниками. Він являє собою нанорозмірну матрицю, яку можна використовувати для синтезу сполук інших металів. Високодисперсний стан кремнезему дозволяє використовувати розвинуту поверхню частинок  $\text{SiO}_2$  (100-400  $\text{m}^2/\text{g}$ ) для адсорбції сполук металів та подальшого їх перетворення у кристалічний або аморфний стан (гідроксиди, оксиди, фосфати та ін.). Таким чином, поверхневий адсорбційний шар частинок кремнезему з діаметром 4-40 нм може використовуватися як нанореактор при синтезі наночастинок сполук металів. У кінцевому результаті утворюється подвійна система: нанорозмірні частинки сполук металів–пірогенний кремнезем. Такі кремнеземні наноконкомпозити можуть використовуватися у каталізі, біотехнології та як функціоналізовані наповнювачі полімерних матеріалів.

Металофосфати використовуються у створенні термостійких клеїв для кераміки та металів, виготовлення захисних вогнетривких та електроізоляційних покриттів і матеріалів [1]. Особливий інтерес становить використання фосфату цинку. Синтез якого відбувається при взаємодії оксиду цинку і фосфорної кислоти за реакцією



В присутності води утворюється кристалогідрат  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – гопейт. Це перший керамічний клей-цемент біомедичного призначення, що був використаний у

стоматологічній практиці. Однак, зі створенням і розвитком нових стоматологічних матеріалів та технологій для зубних протезів, він потребує вдосконалення [2].

Фосфат цинку  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ , де  $n = 2-4$  розглядається як перспективний антикорозійний пігмент білого кольору, який малорозчинний у воді та легкокорозійний у кислотах [3]. Протягом останніх двох десятиків років цей порошковий пігмент постачається на ринок України під марками різних виробників: ЦФ («Кронакрил»), PZ20 («SNCZ») та ін. У більшості торговельних пропозиціях фосфат цинку представлений у вигляді готових антикорозійних ґрунтовок.

Літературні дані вказують, що сучасні дослідження, які пов'язані з синтезом і вивченням ефективності фосфату цинку, були направлені, в основному, на покращення технологій виробництва та отримання нанорозмірних порошоків [4-9]. Новим напрямком вивчення є розвиток біомедичних застосувань наноматеріалів на його основі [10-12].

Метою роботи було синтезувати нанокompозити на основі пірогенного кремнезему і фосфату цинку простим методом без використання великої кількості розчинника та дослідження характеристик і властивостей нового матеріалу.

### Матеріали та методи

Як кремнеземний носій використано пірогенний кремнезем марки Орісіл А-380 (Калуш, Україна); ацетат цинку двоводний  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , («чда» Хімлаборреактив); кислота ортофосфорна  $H_3PO_4$ , (85 %-на, Хімлаборреактив) та дистильована вода.

В роботі синтезовано зразки подвійної системи фосфат цинку/пірогенний кремнезем із різним співвідношенням компонентів (табл. 1). Синтез нанокompозитів проводили за загальною схемою: у порцеляновому барабані кульового млина ємністю 2 л перетирали разом протягом 3 годин пірогенний кремнезем, ацетат цинку та фосфорну кислоту з дистильованою водою. Одержаний порошок просіювали на ситі 0,5 мм та висушували на повітрі у сушильній шафі 2 год при 125 °С. Далі відбирали проби для досліджень та прожарювали у муфельній шафі при 450 °С протягом 2 год. Синтезовані зразки були позначені як 01ZP, 02ZP та 03ZP. Назва зразків відповідає кількості ммоль фосфату цинку на 1 г кремнезему. Наприклад, зразок 01ZP (Zinc Phosphate) містить 0,1 ммоль фосфату цинку на 1 г  $SiO_2$ . Зразки 02ZP та 03ZP – 0,2 і 0,3 ммоль фосфату цинку, відповідно. До скороченої назви зразків додавали позначення 125 та 450, що відповідало температурній обробці зразків (01ZP-125 та 01ZP-450, відповідно).

Контрольний зразок ZP-K був синтезований без використання пірогенного кремнезему шляхом перемішування на магнітній мішалці водного розчину ацетату цинку при додаванні по краплям фосфорної кислоти. Перемішування суспензії проводили 15 хв. Після чого спостерігалось швидке утворення осаду білого кольору, який декантували, висушували та прожарювали за попередньою схемою.

**Таблиця 1.** Співвідношення компонентів при синтезі зразків

Назва зразка	Кремнезем	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,	$H_3PO_4$ (85 %),	$H_2O$ дист.,
	А-380 «Орісіл», г	г	г	г
01ZP	50,06	3,29	1,17	19,30
02ZP	50,05	6,58	2,32	14,41
03ZP	50,00	9,89	3,48	23,60
ZP-K	-	9,87	3,44	65,12

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з випромінюванням  $Cu K\alpha$  лінії анода з графітовим монохроматором в відбитому пучку при геометрії зйомки за Брегг-Брентано. Розмір кристалітів металів визначали з використанням рівняння Шеррера [13].

Для термогравіметричних досліджень використали дериватограф "Q-1500 D", оснащений комп'ютерною системою реєстрації даних. Наважки зразків масою  $200 \pm 5$  мг нагрівали в керамічних тиглях зі швидкістю 10 град / хв в статичній атмосфері повітря.

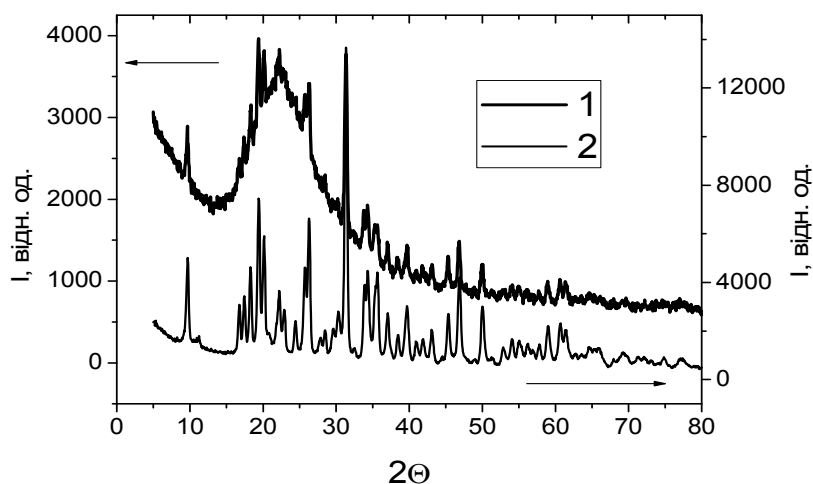
ІЧ-дослідження проводили методом дифузного відбиття з Фур'є перетворенням на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus. Перед вимірюванням зразки розтирали з KBr. Для обробки спектрів використовували програму «Omnic v.6.1». Величина інтегральної інтенсивності смуг поглинання (A, відн. од.) приведена в одиницях функції Кубелка-Мунка.

Питому поверхню визначали стандартним хроматографічним методом низькотемпературної десорбції аргону (ГОСТ 28794-90) в порівнянні зі стандартним зразком сілохрому С-80.

Тестування поглинання пари води зразками проводили ваговим методом при відносній вологості 75 % (насичений водний розчин NaCl) та 95 % (25 %-ний водний розчин гліцерину) (ГОСТ 29244-91). Зразки витримували в ексікаторі 96 годин при температурі 26 °С. Перед тестуванням всі зразки сушили на повітрі 2 години при 125 °С.

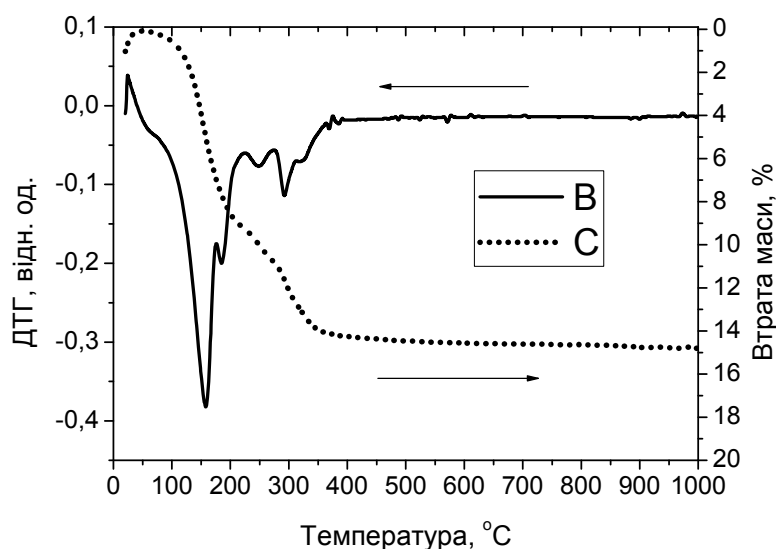
### Результати та обговорення

Рентгенодифракційні дослідження нанокompatитів та контрольного зразку, синтезованих за даною методикою і висушених на повітрі при 125 °С, показали утворення кристалічної фази кристалогідрату  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  орторомбічної модифікації (ICDD №70-1907, Noreite) в контрольному ZP-K та 03ZP зразках (рис.1).



**Рис. 1.** Дифрактограми зразків 03ZP-125 (1) та ZP-K-125 (2) після термообробки при 125 °С на повітрі

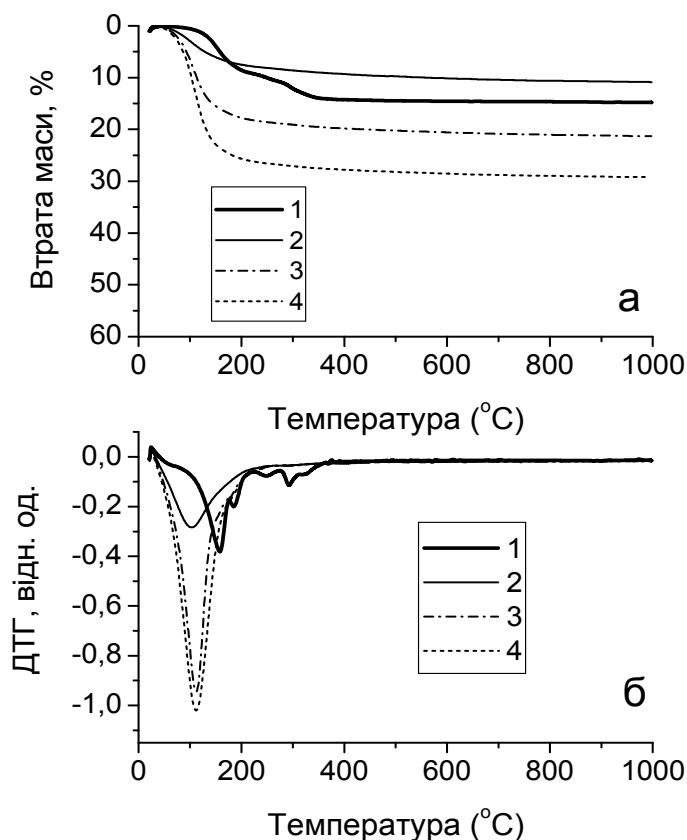
Всі зразки після висушування при 125 °С досліджено методом термогравіметрії (рис. 2, 3). На кривих ТГ і ДТГ контрольного зразка (рис. 2) спостерігаються дві умовні стадії деструкції  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Перша відбувається до 250 °С, а перебіг другої відбувається в інтервалі температур 250-400 °С. За наведеними в літературі даними [7, 14, 15] обидві стадії відносяться до втрати кристалічної води з послідовним утворенням двоководного  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , а потім безводного фосфату цинку  $Zn_3(PO_4)_3$ .



**Рис. 2.** Криві ДТГ та ТГ (крапками) контрольного зразка ZP-K-125

Нанокompозити, на відміну від контрольного зразку, мають інший характер термогравіметричних кривих (рис. 3). Так, на кривих ТГ і ДТГ спостерігаються основні втрати маси до 200 °С (по ТГ) з максимальною швидкістю при 110-115 °С (по ДТГ). Така втрата маси відноситься до фізично адсорбованої води на кремнеземі. Зміни на кривих ТГ і ДТГ, які можна віднести до кристалогідратної води фосфату цинку, не спостерігаються. Це може відбуватися під впливом таких факторів, як недостатня чутливість методу до кількості  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  у наважці зразка, а також, присутність різних форм сорбованої води на поверхні кремнезему. Інтенсивність рефлексів при 29,03 2 $\theta$  градусів у дифрактограмах від кристалогідрату фосфату цинку у зразках 01ZP-125, 02ZP-125, 03ZP-125 починаючи з нульового вмісту змінюється лінійно з коефіцієнтом кореляції  $R=0,99981$ . Це свідчить про стабільне формування  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  в адсорбційному шарі кремнеземної матриці.

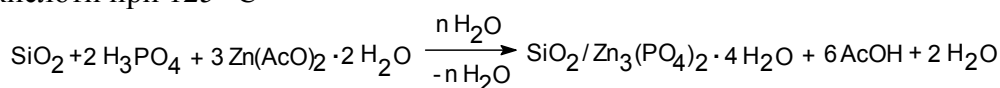
На кривих ТГ (рис. 3а) чітко спостерігається значне підвищення втрат маси зразків зі збільшенням фосфату цинку у композитах. Так, у ряду 01ZP-125, 02ZP-125, 03ZP-125 втрата маси при 200 °С становить 8,1, 18,6 та 26,5 %, відповідно. Це значно перевищує втрати кристалогідратної води з  $4H_2O$  до  $2H_2O$ , так як розрахований вміст  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  у композитах складає 4,4, 8,4 та 12,1 % маси, відповідно. Повна втрата кристалізаційної води чотирьохводним фосфатом цинку зменшує його масу тільки на 15,72 %. Таким чином, присутність фосфату цинку у кремнеземному композиті супроводжується суттєвим збільшенням адсорбованої води.



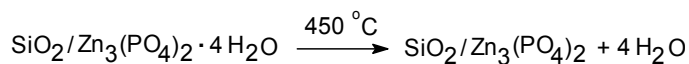
**Рис. 3.** Криві ТГ (а) та ДТГ (б) контрольного зразка ZP-K-125 (1) та наноконтролітів 01ZP-125 (2), 02ZP-125 (3) та 03ZP-125 (4)

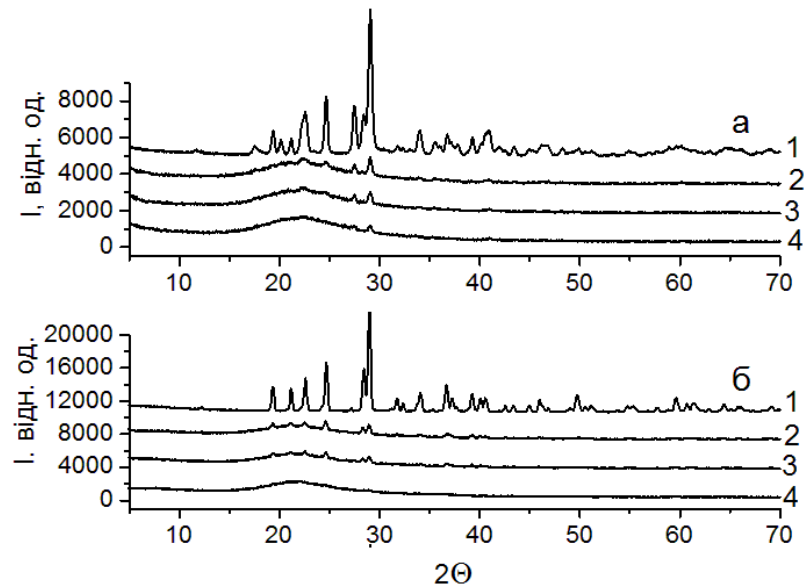
За даними термогравіметрії втрата маси наноконтролітів стабілізується після 400°C. Тому, на останній стадії синтезу наноконтроліти прожарювали при 450 °C. Дифрактограми цих зразків зображені на рис.4,а. Ідентифікація фаз показує присутність безводного моноклінного  $Zn_3(PO_4)_2$  (ICDD № 76-518), як переважаючої фази, та деякої кількості невизначеної фази. Розмір кристалітів  $Zn_3(PO_4)_2$  у контрольному зразку і композитах складає 30 і 18 нм, відповідно. Після нагріву контрольного зразку та наноконтролітів в печі дериватографа до 1000°C невизначена фаза практично зникає, а кристалічність  $Zn_3(PO_4)_2$  значно збільшується (рис.4,б). Розмір кристалітів  $Zn_3(PO_4)_2$  також зростає до значень 45 і 30 нм в контрольному зразку і композитах, відповідно. В такому випадку можна припустити, що невизначена фаза є проміжною в процесі формування завершеної структури безводного фосфату цинку.

Синтез наноконтроліту  $SiO_2/Zn_3(PO_4)_2$  шляхом хімічного модифікування поверхні кремнезему можна узагальнити наступними послідовними схемами реакцій. По-перше, це перебіг реакцій у кульовому млині з подальшим видаленням пари надлишкової води та оцтової кислоти при 125 °C



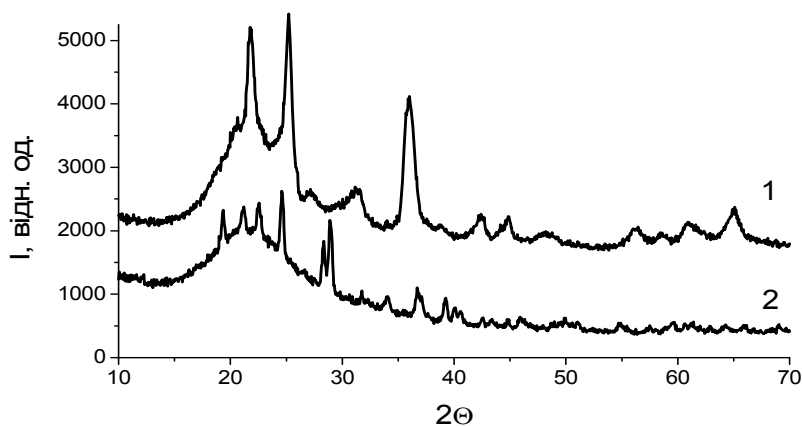
де Ac – ацетильна група  $CH_3C(O)-$ . По-друге – під час кінцевої термообробки на повітрі відбувається повна дегідратація кристалічного фосфату цинку





**Рис. 4.** Дифрактограми зразків ZP-K-450 (1), 03ZP-450 (2), 02ZP-450 (3) та 01ZP-450 (4) після прожарювання при (а) 450 і (б) 1000 °С

Слід зазначити, що фазові перетворення в композитах  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ , синтезованих шляхом термічної деструкції адсорбованого на поверхні пірогенного кремнезему ацетату цинку, супроводжуються взаємодією оксиду цинку і кремнезему з утворенням силкату цинку  $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  при температурі 800 °С [16, 17]. В досліджуваних композитах фазові перетворення за участю кремнезему і фосфату цинку, за нашими даними, не спостерігались до температури 1000 °С. Як видно з рис. 5, на фоні дифузного гало від аморфного кремнезему зареєстровані рефлекси лише від фосфату цинку.

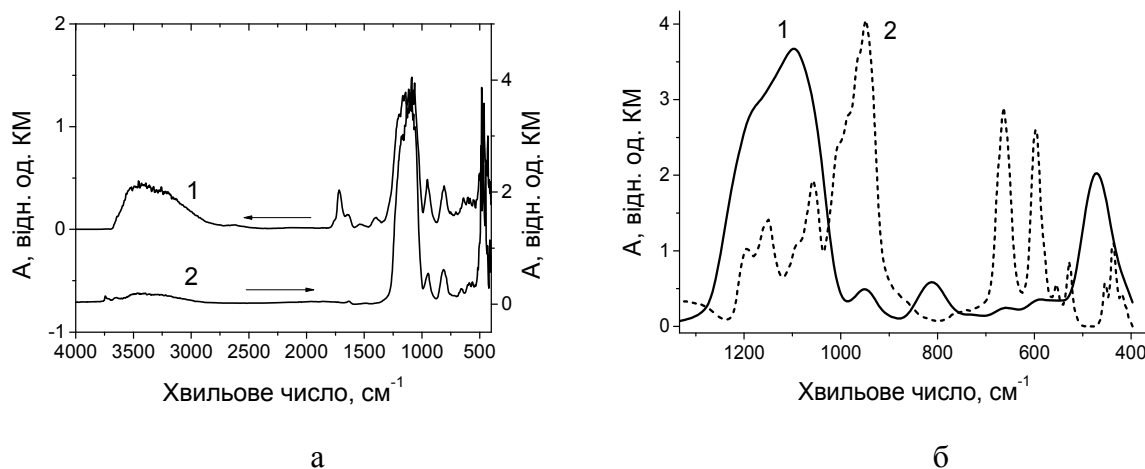


**Рис. 5.** Дифрактограми зразків  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  (1) з вмістом  $\text{ZnO}$  3 ммоль/г кремнезему і 03ZP-450 (2) після прожарювання в атмосфері повітря при 900 і 1000 °С відповідно

ІЧ-спектроскопія широко використовується для ідентифікації та дослідження перетворень у фосфатах цинку [18-20]. В нашій роботі дослідження проводили використовуючи ІЧ-спектри дифузного відбиття з Фур'є перетворенням. На рис. 6 наведено спектри зразків композитів з найбільшим вмістом фосфату цинку.

Для зразка 03ZP-125 характерно відсутність поглинання вільних гідроксильних груп при атомі кремнію на поверхні кремнезему в області  $3748\text{ cm}^{-1}$  та присутність широкої смуги поглинання в області  $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  з максимумом при  $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , що характерно для валентних коливань зв'язків О-Н у адсорбованій воді. Цікаво, що після

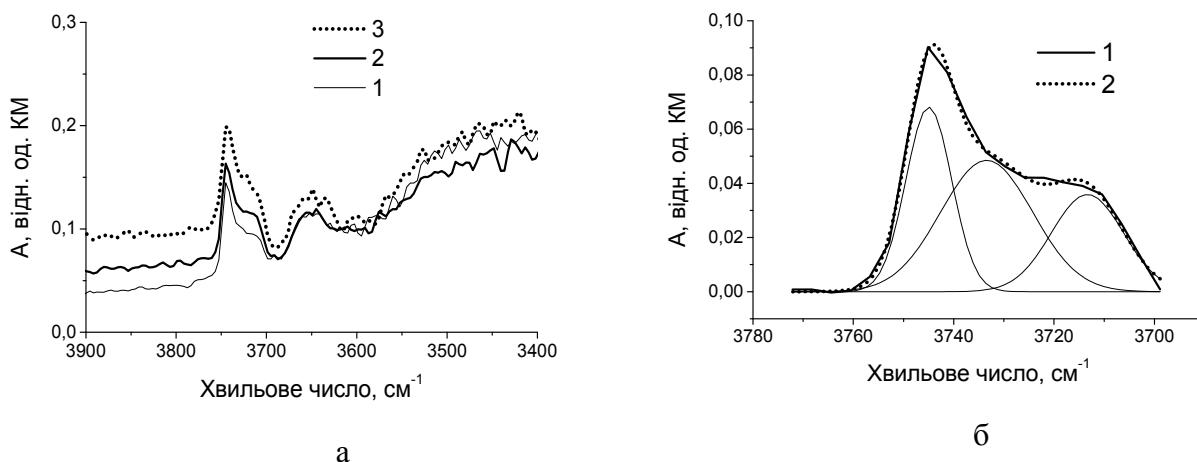
термічної обробки при 450 °С у зразку 03ZP-125 кількість адсорбованої води суттєво зменшується. Така ситуація свідчить, що дегідратація фосфату цинку призводить до зменшення кількості центрів фізичної адсорбції води на структурних елементах кремнеземного композиту.



**Рис. 6.** ІЧ-спектри дифузного відбиття з Фур'є перетворенням зразків: а – 03ZP-125 (1) і 03ZP-450 (2); б – 03ZP-450 (1) і ZP-K-450 (2)

Характерним для всіх зразків є присутність смуги поглинання при 952  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням у групі  $\text{PO}_4^{3-}$ . На рис. 6,б зіставлені ІЧ-спектри зразків 03ZP-450 та контрольнього ZP-K, прожареного при 450 °С. Частина смуг поглинання з групи смуг, що відносяться до  $\text{PO}_4^{3-}$ , маскуються поглинанням зв'язками Si-O каркасу кремнезему в області 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Однак, смуги поглинання при 952, 660 і 600  $\text{cm}^{-1}$  спостерігаються на обох зразках – контрольному фосфаті цинку та кремнеземному композиті.

Цікаво, що зменшення фізично адсорбованої води дозволяє спостерігати смуги валентних коливань вільних структурних гідроксильних груп в області 3760-3700  $\text{cm}^{-1}$  та 3660-3630  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 7,а). Розкладання спектрального контуру смуги при 3760-3700  $\text{cm}^{-1}$  на три гаусові компоненти з вірогідністю більше 0,99 (рис. 7,б) свідчить про наявність нерівноцінних структурних груп –ОН, що можуть бути пов'язані з атомами Si та P у поверхневих структурах кремнеземного композиту [21].



**Рис. 7.** ІЧ-спектри дифузного відбиття з Фур'є перетворенням: а – зразків 01ZP-450 (1), 02ZP-450 (2) та 03ZP-450 (3); б – зразка 02ZP-450 (1) та сумарної кривої трьох гаусових компонентів (2) з коефіцієнтом детермінації  $R^2=0,9965$

Питома поверхня усіх синтезованих зразків кремнезему, модифікованих фосфатом цинку, менша ніж вихідного пірогенного кремнезему і зменшується з підвищенням вмісту модифікатора, але суттєво більша від контрольного зразку фосфату цинку ZP-K-450 (табл. 2). Зменшення питомої поверхні модифікованих зразків та контрольного фосфату цинку узгоджується зі зменшенням показників вологопоглинання. При цьому, вологопоглинання зразка 02ZP-450 близьке до значень вихідного кремнезему. Зразок 01ZP-450 з найменшою кількістю фосфату цинку поглинає вологи більше вихідного кремнезему, не зважаючи на суттєво більшу питому поверхню А-380. Подальше збільшення кількості фосфату цинку у зразку 03ZP-450 супроводжується зменшенням питомої поверхні та показників вологопоглинання.

Неоднозначна залежність між питомою поверхнею та поглинанням вологи модифікованими зразками може бути пов'язана з особливостями формування наночастинок фосфату цинку в поверхневих шарах агрегатів з первинних частинок пірогенного кремнезему, пористою будовою зразків та природою поверхні композиту. З'ясування взаємовпливу цих чинників потребує додаткових досліджень.

**Таблиця 2.** Вологопоглинання при різних значеннях відносної вологості повітря (% ваги) та питома поверхня зразків  $\text{SiO}_2/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

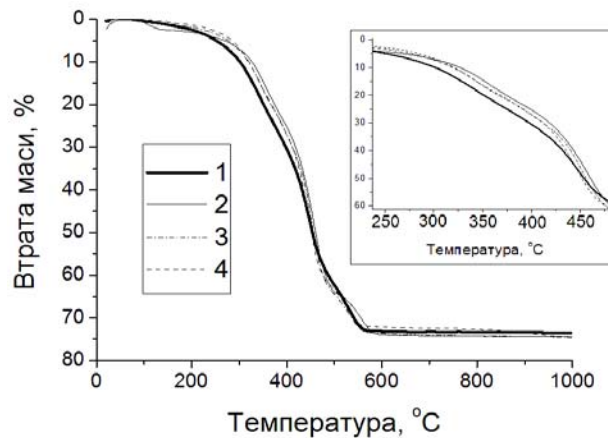
Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Відносна вологість	
		75 %	95 %
А-380	361	15,69	31,63
01ZP-450	280	16,55	37,62
02ZP-450	280	14,06	32,40
03ZP-450	271	11,88	26,30
ZP-K-450	2	-	6,61

Фосфати металів, в тому числі фосфат цинку, широко використовуються для уповільнення горіння полімерних композитів [22-24]. Одними з механізмів протидії розповсюдженню горіння антипіренними сполуками є утворення плівки на поверхні тліючого матеріалу та спучування поверхневого шару матеріалу під дією високої температури, що віддаляє зону утворення полум'я від самого матеріалу. У цьому сенсі цікаво було дослідити термічний вплив кремнеземного наповнювача з поверхневими фосфатами цинку на полімерну матрицю. Зразки для випробовування готували додаванням кремнеземних композитів із різним вмістом фосфату цинку до розчину алкідного лаку ПФ-170 (ГОСТ 15907-70). Після видалення розчинника при 125 °С полімерну плівку подрібнювали та досліджували на дериватографі. Назва та кількість модифікованого композиту, використаного для виготовлення зразків полімерних композитів, наведено в табл. 3. Результати дериватографічних вимірювань представлені на рис. 8.

**Таблиця 3.** Кількість наповнювача доданого до алкідного лаку ПФ-170

Зразок	А-380	01ZP-450	02ZP-450	03ZP-450
кремнезему				
Вміст наповнювача, %	17,8	18,0	16,6	16,6





**Рис. 8.** Дериватографічні дослідження алкідної смоли з модифікованим наповнювачем: ТГ криві зразків з А-380 (1), 01ZP-450 (2), 02ZP-450 (3) та 03ZP-450 (4)

По даним термогравіметричного аналізу (рис. 8) встановлено, що втрата маси при 400 °С зі зразком 01ZP-450 становить 25,19 %, тоді як з вихідним кремнеземом А-380 – 30,5 %. При цьому на кривих ТГ можна спостерігати затримання втрати маси для всіх зразків із фосфатом цинку відносно вихідного А-380 в інтервалі температур найбільш інтенсивного термоокислювального руйнування полімеру при 250-450 °С (рис. 8, вставка). Однак, модифікований кремнезем не показав суттєвий вплив на термоокислювальну деструкцію наповненої алкідної смоли

## Висновки

Таким чином, синтезовано новітні високодисперсні кремнеземні композити  $\text{SiO}_2/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ . Кремнеземні композити з фосфатом цинку після висушування при 125 °С містять  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Після термообробки при 450 °С фосфат цинку втрачає кристалогідратну воду з утворенням безводної моноклінної  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  фази на поверхні кремнезему. Показано, що здатність композитів  $\text{SiO}_2/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  до адсорбції пари води зменшується відповідно до збільшення кількості модифікуючої сполуки. Присутність фосфату цинку на поверхні дисперсного кремнезему, на відміну від оксиду цинку, не спричинює його хімічну взаємодію з кремнеземом під час термообробки композитів на повітрі при 900-1000 °С. Наноккомпозити  $\text{SiO}_2/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  у складі наповненого алкідного полімеру незначним чином впливають на його термоокислювальну деструкцію.

## Література

1. Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л. Материалы на основе металлофосфатов. Москва: Химия, – 1976. – 200 с.
2. Flanagan D. Zinc phosphate as a definitive cement for implant-supported crowns and fixed dentures // *Clinical, Cosmetic and Investigational Dentistry*. – 2017. – V.9. – P. 93 – 97. <https://doi.org/10.2147/CCIDE.S146544>
3. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. – Ленинград: Химия, 1987. – 200 с.
4. Wan H., Song D., Li X., et al. Effect of Zinc Phosphate on the Corrosion Behavior of Waterborne Acrylic Coating/Metal Interface // *Materials(Basel)*. – 2017. – V.10, No6. – P. 654–667. <https://doi.org/10.3390/ma10060654>
5. Bazylyak L., Kytsya A., Zin I., Korniy S. Synthesis and Studies of the Anticorrosion Activity of the Zinc Phosphate Nanoparticles // *Functional Polymer Blends and Nanocomposites: A Practical Engineering Approach*. – Apple Academic Press, Inc. – NJ, USA – 2014. – P. 242-262.

6. *Jadhav A.J., Holkar C.R., Pandit A.B., Pinjari D.V.* Intensification of Synthesis of Crystalline Zinc Phosphate ( $Zn_3(PO_4)_2$ ) Nanopowder: Advantage of Sonochemical Method Over Conventional Method // *Austin Chem Eng.* – 2016. – V.3, No2. – P. 1028–1032.
7. *Grzmil B., Kic B., Lubkowski K.* Studies on Obtaining of Zinc Phosphate Nanomaterials // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2007. – V.14. – P. 46–48
8. *Похмурський В.І., Білий Л.М., Зінь Я.І. та ін.* Поліпшення захисних властивостей алкідних покриттів нанорозмірним фосфатним пігментом // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2014. – №5. – С. 7-12.
9. *Wang J., Li D., Liu J., et al.* One-Step Preparation and Characterization of Zinc Phosphate Nanocrystals with Modified Surface // *Soft Nanoscience Letters.* – 2011. – V.1. – P. 81-85. <https://doi.org/10.4236/sn.l.2011.13015>
10. *Kociova S., Bytesnikova Z., Horky P., et al.* Zinc phosphate nanoparticles as an antimicrobial agent and their impact on rats microbiota // *MendelNet.* – 2018. – V.25. – P. 512–516.
11. *Herschke L., Rottstegge J., Lieberwirth I. et al.* Zinc phosphate as versatile material for potential biomedical applications Part 1 // *J Mater Sci: Mater Med.* – 2006. – V. 17. – P. 81–94. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-6332-4>
12. *Horky P., Skalickova S., Urbankova L. et al.* Zinc phosphate-based nanoparticles as a novel antibacterial agent: in vivo study on rats after dietary exposure // *J Anim Sci Biotechnol.* – 2019. – V.10. – P.17–29. <https://doi.org/10.1186/s40104-019-0319-8>
13. *Горелик С. С., Скаков Ю. А., Распоргуев Л. Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с..
14. *Arnaud Y., Sahakian E., Romand M.* Study of hopeite coatings I. Pure hopeite thermal dehydration: dihydrate,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , structure conformation // *Appl. Surf. Sci.* – 1988. – V.32. – P.281–295.
15. *Yuan A. Q., Wu J., Huang Zh. F. et al.* Dehydration Kinetics of Zinc Phosphate Tetrahydrate  $\alpha$ - $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  Nanoparticle // *Chinese Journal of Chemistry.* – 2007. – V.25. – P. 857–862. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200790157>
16. *Богатырев В. М., Борисенко Л. И., Оранская Е. И., Галабурда М.В.* Наноконпозиты  $M_xO_y/SiO_2$  на основе пирогенного кремнезема и ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2009. – №15. – С. 294–302.
17. *Gun'ko V. M., Bogatyrev V. M., Oranska O. I.* Structural transformation of  $Zn_xO_y/SiO_2$  nanocomposites // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 276. – P. 802-809. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.002>
18. *Pawlig O., Trettin R.* Synthesis and characterization of  $\alpha$ -HOPEITE,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  // *Materials Research Bulletin* – 1999. – Vol. 34, No12/13. – P. 1959–1966. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00206-8](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00206-8)
19. *Pawlig O., Trettin R.* In-Situ DRIFT Spectroscopic Investigation on the Chemical Evolution of Zinc Phosphate Acid-Base Cement // *Chem. Mater.* – 2000. – V.12. – P. 1279-1287. <https://doi.org/10.1021/cm991148o>
20. *Herschke L., Enkelmann V., Lieberwirth I., Wegner G.* The Role of Hydrogen Bonding in the Crystal Structures of Zinc Phosphate Hydrates // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V.10. – P. 2795–2803. <https://doi.org/10.1002/chem.200305693>
21. *Богатырев В. М.* Термические превращения кислородных соединений фосфора на поверхности пирогенного кремнезема // *Химия, физика и технология поверхности.* – 1999. – Вып. 3. – С. 25-32
22. *Кодолов В. И.* Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М., «Химия», 1976. – 160 с.

23. Müller P., Schartel B. Melamine poly(metal phosphates) as flame retardant in epoxy resin: Performance, modes of action, and synergy // J. Appl. Polym. Sci. – 2016. V.133, No24. – P. 1-14. <https://doi.org/10.1002/APP.43549>

## REFERENCES

1. Liu L., Ding J., Sarrigani G.V., Fitzgerald P., Aljunid Merican Z.M., Lim J.-W., Tseng H.-H. Xie F., Zhang B., Wang D.K. Enhanced catalyst dispersion and structural control of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-silica nanocomposites by rapid thermal processing. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. **262**: 118246. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.118246
2. Bogatyrov V. M., Gun'ko V. M., Galaburda M. V., Oranska O. I., Petryk I.S., Tsyganenko K. S., Savchuk Ya. I., Chobotarov A. Yu., Rudenchyk T. V., Rozhnova R. A., Galatenko N. A. The effect of photoactivated transformations of Ag and Ag<sup>0</sup> in silica fillers on their biocidal activity. *Res. Chem. Intermed.* 2019. **45**: 3985. DOI:10.1007/s11164-019-03885-2
3. Kopeikin V.A., Petrova A.P., Rashkovan I.L. *Materials based on metal phosphates (Moscow: Chemistry, 1976)* [in Russian].
4. Geng H., Liu J., Guo A., Ren S., Xu X., Liu S. Fabrication of heat-resistant syntactic foams through binding hollow glass microspheres with phosphate adhesive. *Mater. Des.* 2016. **95**: 32. DOI:10.1016/j.matdes.2016.01.108.
5. Vetrivendan E., Thendral G., Ravi Shankar A. Mallika C., Kamachi Mudali U. Aluminum phosphate sealing to improve insulation resistance of plasma-sprayed alumina coating. *Mater. Manuf. Processes.* 2017. **32**(12): 1435. DOI: 10.1080/10426914.2017.1339321
6. Li X., Xiao X., Li Q. Wei J., Xue H., Pang H. Metal (M = Co, Ni) phosphate based materials for high-performance supercapacitors. *Inorg. Chem. Front.* 2018. **5**: 11. DOI: 10.3390/ma6010217
7. Flanagan D. Zinc phosphate as a definitive cement for implant-supported crowns and fixed dentures. *Clinical, Cosmetic and Investigational Dentistry.* 2017. **9**: 93. DOI:10.2147/CCIDE.S146544.
8. Ermilov P.I., Indeikin E.A., Tolmachev I.A. *Pigments and pigmented paints and varnishes.* (Leningrad: Chemistry, 1987) [in Russian].
9. Wan H., Song D., Li X., Zhang D., Gao J., Du C. Effect of Zinc Phosphate on the Corrosion Behavior of Waterborne Acrylic Coating Metal Interface. *Materials (Basel).* 2017. **10**(6): 654. DOI:10.3390/ma10060654
10. Bazylyak L., Kytsya A., Zin I., Korniy S. Synthesis and Studies of the Anticorrosion Activity of the Zinc Phosphate Nanoparticles. In: *Functional Polymer Blends and Nanocomposites: A Practical Engineering Approach.* (Apple Academic Press, Inc. NJ, USA. 2014).
11. Jadhav A. J., Holkar C. R., Pandit A. B. Pinjari D. V. Intensification of Synthesis of Crystalline Zinc Phosphate (Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) Nanopowder: Advantage of Sonochemical Method Over Conventional Method. *Austin Chem Eng.* 2016. **3**(2): 1028.
12. Grzmil B., Kic B., Lubkowski K. Studies on Obtaining of Zinc Phosphate Nanomaterials. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2007. **14**: 46.
13. Pokhmursky V.I., Bilyi L.M., Zin J.I., Kytca A.R. Improving the protective properties of alkyd coatings with nanosized phosphate pigment. *Physico-chemical mechanics of materials.* 2014. **5**: 7. [in Ukrainian].
14. Wang J., Li D., Liu J., Yang X., He J., Lu Y. One-Step Preparation and Characterization of Zinc Phosphate Nanocrystals with Modified Surface. *Soft Nanoscience Letters.* 2011. **1**: 81 DOI:10.4236/sn.l.2011.13015

15. Kociova S., Bytesnikova Z., Horky P., Kopel P., Adam V., Smerkova K. Zinc phosphate nanoparticles as an antimicrobial agent and their impact on rats microbiota. *MendelNet*. 2018. **25**: 512.
16. Herschke L., Rottstegge J., Lieberwirth I., Wegner G. Zinc phosphate as versatile material for potential biomedical applications Part 1. *J Mater Sci: Mater Med*. 2006. **17**: 81. DOI:10.1007/s10856-006-6332-4
17. Horky P., Skalickova S., Urbankova L. et al. Zinc phosphate-based nanoparticles as a novel antibacterial agent: in vivo study on rats after dietary exposure. *J Anim Sci Biotechnol*. 2019. **10**: 17. DOI: 10.1186/s40104-019-0319-8
18. Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N. *X-ray and Electron-Optical Analysis*. (Moscow: MISIS, 2002). [in Russian].
19. Arnaud Y., Sahakian E., Romand M. Study of hopeite coatings I. Pure hopeite thermal dehydration: dihydrate,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , structure conformation. *Appl. Surf. Sci*. 1988. **32**: 281.
20. Yuan A., Wu J., Huang Z., Zhou Z., Wen Y., Tong, Z. Dehydration Kinetics of Zinc Phosphate Tetrahydrate  $\alpha$ - $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  Nanoparticle. *Chinese Journal of Chemistry*. 2007. **25**: 857. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200790157>.
21. Boratyrev V. M., Borysenko L. I., Oranska O. I., Galaburda M. V.  $M_xO_y/SiO_2$  nanocomposites based on fumed silica and Ni, Mn, Cu, Zn, Mg acetates. *Surface*. 2009. **15**: 294. [in Russian].
22. Gun'ko V.M., Bogatyrev V.M., Oranska O.I. Structural transformation of  $Zn_xO_y/SiO_2$  nanocomposites. *Appl. Surf. Sci*. 2013. **276**: 802. DOI:10.1016/j.apsusc.2013.04.002
23. Pawlig O., Trettin R. Synthesis and characterization of  $\alpha$ -HOPEITE,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . *Mater. Res. Bull*. 1999. **34**(12/13): 1959. DOI:10.1016/S0025-5408(99)00206-8
24. Pawlig O., Trettin R. In-Situ DRIFT Spectroscopic Investigation on the Chemical Evolution of Zinc Phosphate Acid-Base Cement. *Chem. Mater*. 2000. **12**: 1279. DOI:10.1021/cm991148o
25. Herschke L., Enkelmann V., Lieberwirth I., Wegner G. The Role of Hydrogen Bonding in the Crystal Structures of Zinc Phosphate Hydrates. *Chem. Eur. J*. 2004. **10**: 2795. DOI:10.1002/chem.200305693
26. Bogatyrov V. M. Thermal transformations of phosphorus-oxygen compounds onto fumed surface. *Surface*. 1999. **3**: 25. [in Russian].
27. Kodolov V. I. *Flammability and fire resistance of polymeric materials*. (Moscow: Chemistry, 1976). [in Russian].
28. Müller P., Schartel B. Melamine poly(metal phosphates) as flame retardant in epoxy resin: Performance, modes of action, and synergy. *J. Appl. Polym. Sci*. 2016. **133**(24): 1. DOI:10.1002/APP.43549.

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ЦИНКА И ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА

В.М. Богатырев, Н.В. Борисенко, М.В. Галабурда, Е.И. Оранская

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: vbogat@ukr.net*

*Синтезирована серия образцов кремнезема, модифицированного фосфатом цинка ( $\text{SiO}_2/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) с использованием двухстадийного метода, включая механическую обработку в фарфоровом барабане шаровой мельницы смеси пирогенного кремнезема, ацетата цинка, фосфорной кислоты и дистиллированной воды, с последующей сушкой порошка при 125 °С и завершающей термообработкой образцов при 450 °С. Содержание фосфата цинка составляло 0,1, 0,2 и 0,3 ммоль в расчете на 1 г  $\text{SiO}_2$ . Рентгенофазовым анализом установлено формирование кристаллической фазы кристаллогидрата  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (орторомбическая модификация) после 125 °С и безводной моноклинной фазы  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  на поверхности кремнезема при 450 °С. Методом ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения показано присутствие в области 3760-3600  $\text{см}^{-1}$  нескольких полос поглощения, которые можно отнести к неравноценным структурным группам –ОН у атомов кремния и фосфора. Показано, что увеличение количества фосфата цинка в образцах сопровождается уменьшением удельной поверхности и показателей влагопоглощения. Методом термогравиметрии рассмотрено влияние полученных фосфорсодержащих наноконкомпозитов на термостабильность алкидной полимерной матрицы.*

**Ключевые слова:** *фосфат цинка, пирогенное кремнезем, наноконкомпозит, термоокислительная деструкция, влагопоглощение, термостойкость, поверхностные активные центры*

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON ZINC PHOSPHATE AND FUMED SILICA

V.M. Bogatyrov, M. V. Borysenko, M.V. Galaburda, O. I. Oranska

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: vbogat@ukr.net*

*The aim of the work was to synthesize nanocomposites based on pyrogenic silica and zinc phosphate by a simple method without using a large amount of solvent and to study the characteristics and properties of the obtained materials. The dual systems of zinc phosphate/pyrogenic silica with the different ratio of components were synthesized via mechanical grinding in a porcelain drum ball mill of fumed silica (Orysyl A-380), zinc acetate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and phosphoric acid with distilled water, followed by air-drying in an oven at 125 °C (2 h) and calcination in a muffle oven at 450 °C for 2 h. The zinc phosphate content was 0.1, 0.2, and 0.3 mmol per 1 g of  $\text{SiO}_2$ . The control sample (ZP-K) was synthesized by thermal treatment of the precipitate, formed after mixing on a magnetic stirrer an aqueous solution of zinc acetate with the addition dropwise of phosphoric acid, without the use of  $\text{SiO}_2$ . X-ray diffraction studies of the nanocomposites confirmed the formation of the crystalline phase*

*of  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (orthorhombic modification) both in the silica-containing and control ZP-K samples after air drying at 125 °C, while heat treatment at 450 °C led to the formation of the anhydrous monoclinic  $Zn_3(PO_4)_2$  phase. The content of the zinc phosphate in the dual composites was 0.1, 0.2, and 0.3 mmol per 1 g of  $SiO_2$ . The IR spectra of the nanocomposites indicated the presence of absorption bands in the range of 3760-3600  $cm^{-1}$ , which were attributed to the unequal structural -OH groups of silicon and phosphorus atoms. It was found that the presence of zinc phosphate on the  $SiO_2$  surface does not cause the chemical interaction with silica during heat treatment of composites in air even at 900-1000 °C. It was shown that the ability of  $Zn_3(PO_4)_2/SiO_2$  composites to adsorb water vapor decreases with increasing amount of modifying compound. The effect of the obtained phosphorus-containing nanocomposite on the thermal stability of an alkyd polymer matrix was considered.*

**Keywords:** *zinc phosphate, pyrogenic silica, nanocomposite, thermal oxidative degradation, moisture absorption, heat resistance, surface active centers*