

УДК 539.213.27+539.25

DOI 10.62595/1819-5245-2025-1-40-47

РАЗРАБОТКА СЛОЖНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MgO, ПОЛУЧАЕМЫХ КОЛЛОИДНЫМ МЕТОДОМ

**М. Ф. С. Х. АЛЬ-КАМАЛИ^{1, 2}, А. А. БОЙКО¹,
С. М. Э. ЭЛЬШЕРБИНИ¹**

¹Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь

²Научная организация по исследованиям и инновациям,
Таиз, Йеменская Республика

Рассмотрены технологические приемы формирования чистых и композиционных материалов состава $MgO : SiO_2 : CaO : BaO$, полученных с использованием коллоидных методов. Методом сканирующей электронной микроскопии были изучены структурные превращения, происходящие в синтезированных ксерогельных заготовках при их термообработке на воздухе в диапазоне температур от 400 до 600 °С. При температуре 400 °С интервал распределения по размерам первичных зерен составляет от 37 до 56 нм, при 500 °С – от 33 до 74 нм, а при 600 °С – от 40 до 64 нм. Рентгенофазовый анализ показал, что сформированный наноккомпозит имеет кристаллическую структуру с равномерным распределением примесей. EDX исследования подтвердили расчетный исходный состав полученного материала. Из полученного композита сформированы диски диаметром 13, 20 и 40 мм для проведения экспериментов по очистке воды от загрязнений нефтепродуктами.

Ключевые слова: оксид магния, коллоидный метод, структура, термообработка, морфология поверхности.

Для цитирования. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Разработка сложных композиционных материалов на основе MgO, получаемых коллоидным методом / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Бойко, С. М. Э. Эльшербини // Вестник Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого. – 2025. – № 1 (100). – С. 40–47. – DOI 10.62595/1819-5245-2025-1-40-47

DEVELOPMENT OF COMPLEX COMPOSITE MATERIALS BASED ON MgO OBTAINED BY THE COLLOIDAL METHOD

M. F. S. H. AL'-KAMALI^{1, 2}, A. A. BOIKA¹, S. M. E. ELSHERBINI¹

¹Sukhoi State Technical University of Gomel,
the Republic of Belarus

²Scientific Organization for Research and Innovation,
Taiz, Republic of Yemen

Technological approaches to the formation of pure and composite materials with the composition $MgO : SiO_2 : CaO : BaO$, obtained using colloidal methods, are considered. Structural transformations occurring in the synthesized xerogel blanks during their heat treatment in air at temperatures ranging from 400 to 600 °C were studied using scanning electron microscopy. At 400 °C, the size distribution of primary grains ranges from 37 to 56 nm, at 500 °C – from 33 to 74 nm, and at 600 °C – from 40 to 64 nm. X-ray phase analysis showed that the formed nanocomposite has a crystalline structure with a uniform distribution of impurities. EDX studies confirmed the calculated initial composition of the obtained material. Disks with diameters of 13, 20, and 40 mm were formed from the obtained composite for experiments on water purification from petroleum product contamination.

Keyword: magnesium oxide, colloidal method, structure, heat treatment, surface morphology.

For citation. Al'-Kamali M. F. S. H., Boika A. A., Elsherbini S. M. E. Development of complex composite materials based on MgO obtained by the colloidal method. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2025, no. 1 (100), pp. 40–47 (in Russian). DOI 10.62595/1819-5245-2025-1-40-47

Введение

Нанокмпозиционные материалы на основе оксидов и наночастиц оксидов металлов и металлов перспективны для применения в качестве сорбентов и фильтров для уменьшения негативного воздействия промышленности и сельского хозяйства на окружающую среду, предотвращения загрязнения воздуха, воды и почвы. Так, многие современные работы показали эффективность нанокмполитов на основе оксидов и металлических наночастиц в сорбенте токсических примесей из водных сред, в том числе нефтепродуктов [1–5].

Одним из таких направлений является производство сложных композиционных материалов на основе оксида магния. Поскольку MgO известен такими исключительными свойствами, как высокая термическая стабильность, электропроводность и химическая инертность, он привлек значительное внимание в последние годы.

Разработка сложных композиционных материалов на основе MgO открывает широкий спектр потенциальных применений в самых разных областях. Оксид магния является технологически значимым материалом, так как имеет очень широкий круг применения: используется для гетерогенного катализа в органическом синтезе [6], в процессах водо- и газоочистки от кислых примесей [7], в качестве антибактериального агента [8] и др. Оксид магния – многообещающий сорбент целого ряда веществ: тяжелых металлов, органических красителей, нефтепродуктов и ряда токсичных газов [9].

Несмотря на многообещающий потенциал композитов на основе MgO, все еще есть несколько проблем, которые необходимо преодолеть в их разработке. Эти проблемы включают достижение равномерной дисперсии частиц MgO в матрице, обеспечение прочной межфазной связи между компонентами и оптимизацию технологических параметров для получения желаемых свойств.

Цель данной работы – исследование этапов получения композиционных материалов на основе MgO, содержащего оксиды SiO₂, CaO, BaO, с использованием коллоидного метода, установление изменения структурных особенностей и морфологии получаемых материалов в процессе термообработки.

Экспериментальная часть. Приготовление образцов

На основании результатов научных исследований, полученных авторами работ [10–12], был разработан технологический процесс получения композита на основе MgO, допированного оксидами SiO₂, CaO, BaO, с использованием коллоидного метода. Технологическая схема получения нанокмполита представлена на рис. 1.

Для синтеза ксерогелей и порошков использовали аэросил марки А-175, хлорид кальция – CaCl₂ · 6H₂O, нитрат бария – Ba(NO₃)₂.

Фазовый состав полученных материалов анализировали методом рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновского дифрактометра GNR APD 2000 PRO. Структурные свойства исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии на модели Hitachi S-4800 (Япония). Исследования проводились сотрудниками Научно-технического центра «Белмикрoанализ» – филиала «Белмикрoнисты» – ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющей компании холдинга «ИНТЕГРАЛ».



Рис. 1. Технологическая схема получения нанокompозита на основе оксида магния и исследование его свойств

Результаты исследований

СЭМ-изображения полученного нанокompозита $\text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{BaO}$ в зависимости от температуры обработки ($T = 400, 500, 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) приведены на рис. 2.

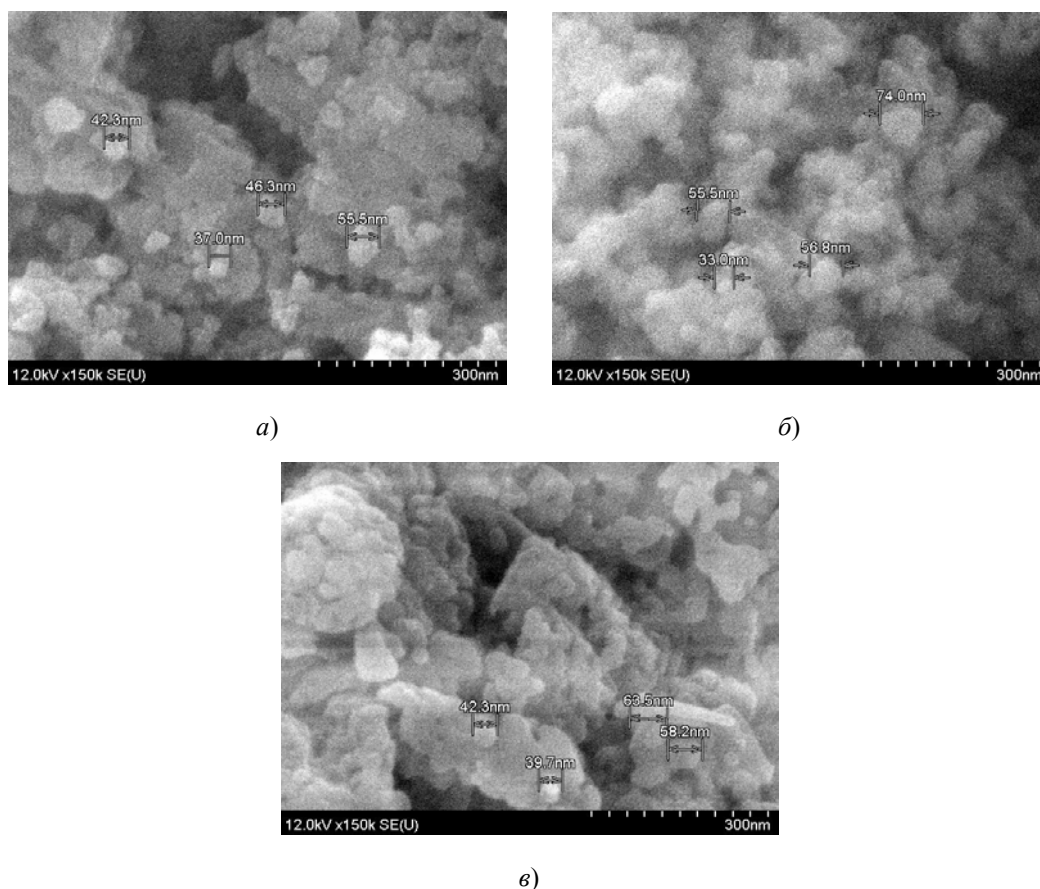


Рис. 2. СЭМ-изображения полученных нанокompозитов состава $\text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{BaO}$. Отжиг на воздухе при температуре в течение 1,5 ч:
 а – $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из анализа СЭМ-изображений видно, что структура полученного материала на основе MgO является рыхлой, с четко выраженной глобулярной структурой. Глобулы сформированы агрегатами, состоящими из частиц с узким интервалом распределения по размерам первичных зерен, который составляет от 33 до 74 нм. При введении легирующих элементов в матрицу MgO наблюдается сильное влияние на формирование первичных частиц оксида магния и рост глобулярности структуры композита. Таким образом, введение легирующих элементов повышает склонность к агрегированию и характеризуется высокой степенью полидисперсности легированных порошков MgO. Видно, что при температуре 400 °C интервал распределения частиц по размерам составляет от 37 до 56 нм, при 500 °C – от 33 до 74 нм, а при 600 °C – от 40 до 64 нм, что свидетельствует об укрупнении мелких частиц, а затем их уплотнению.

Дифрактограммы полученных композитов приведены на рис. 3. Согласно карте JCPDS (карточка № 45-0946), полученный композит MgO : SiO₂ : CaO : BaO имеет кубическую кристаллическую решетку [13]. Видно, что с повышением температуры обработки композита, степень кристалличности повышается, при этом наблюдается рост кристаллических зерен (интенсивность пиков возрастает, с уменьшением их ширины на полувысоте)

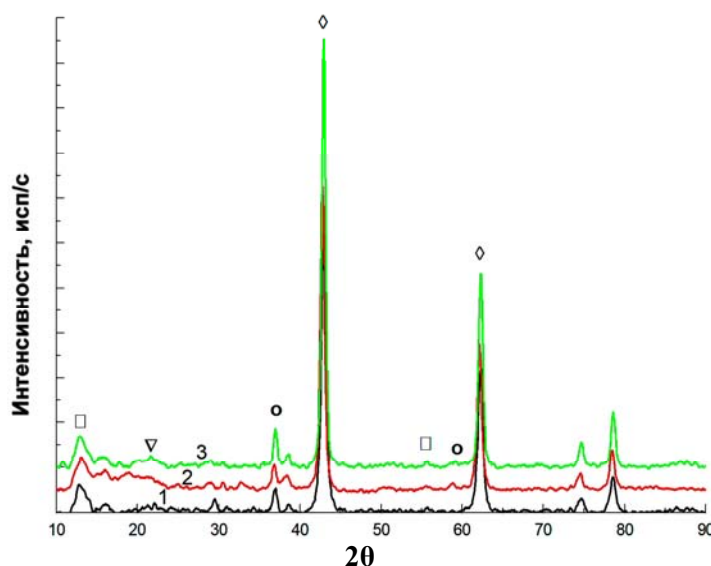
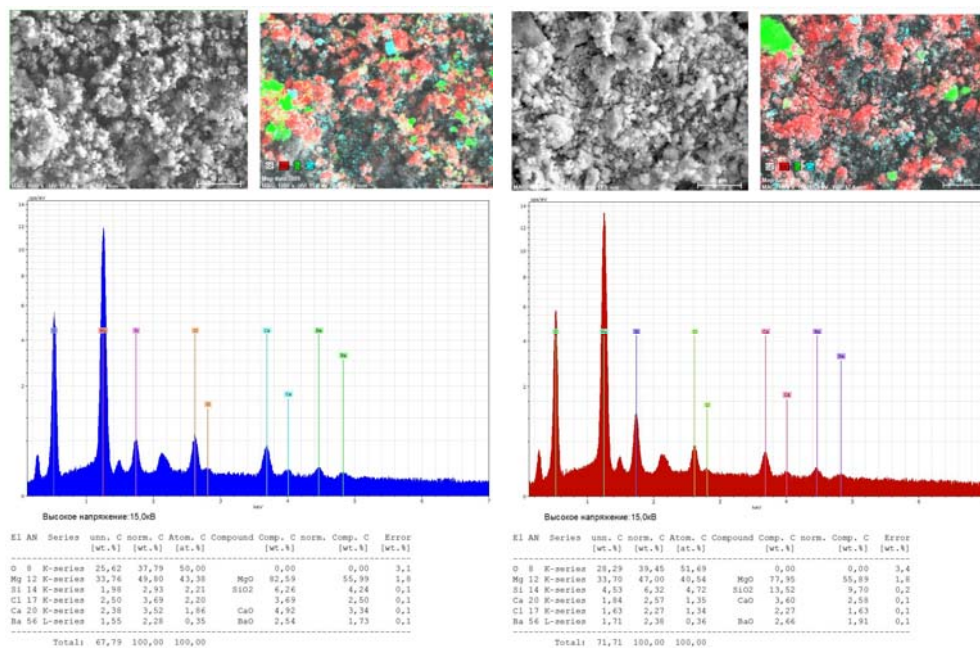


Рис. 3. Дифрактограммы ксерогелей MgO : SiO₂ : CaO : BaO (термообработка на воздухе при $T = 400, 500$ и 600 °C в течение 1 ч):
1 – $T = 400$ °C; 2 – $T = 500$ °C; 3 – $T = 600$ °C:
♦ – MgO; ▽ – SiO₂; ○ – CaO; □ – BaO

Элементный состав синтезированного нанокompозита MgO : SiO₂ : CaO : BaO оценивали с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) (рис. 4). Спектры EDX композитов показали выраженные пики, соответствующие кислороду (O) и магнию (Mg), что указывает на то, что эти элементы составляют основу композита. Кроме того, наблюдались второстепенные пики, приписываемые кальцию (Ca), барию (Ba) и кремнию (Si), что подтверждает присутствие этих элементов в структуре нанокompозита в рассчитанном количестве. Результаты анализа EDX согласуются с результатами рентгеновской дифракции (XRD), подтверждая наличие небольшого количества SiO₂, BaO и CaO в структуре MgO : SiO₂ : CaO : BaO. Таким образом, основой синтезированных композиционных материалов является

оксид магния, а оксиды кальция, бария и кремния присутствуют в качестве легирующих компонентов. В целом анализ EDX подтверждает элементный состав $\text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{BaO}$, в котором основными компонентами являются оксид магния (~82,0 мас. %), SiO_2 – ~9,0 мас. %, CaO – ~5,0 мас. %, BaO – ~2,6 мас. %, а также содержатся примеси технологических остатков синтеза (в основном хлор). При повышении температуры обработки от 400 до 600 °С количество остаточного хлора уменьшается в 2,5 раза.



а)

б)

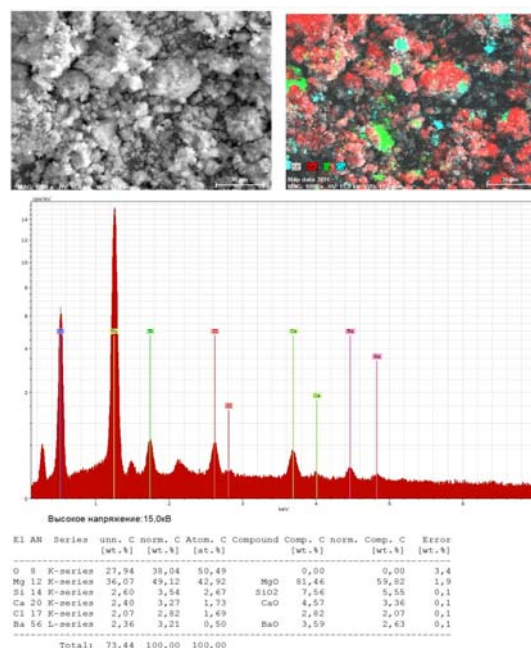


Рис. 4. Результаты элементного анализа образца ксерогеля, проведенного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX):
 а – $\text{MgO} : \text{BaO} : \text{CaO} : \text{SiO}_2$, 400 °С; б – $\text{MgO} : \text{BaO} : \text{CaO} : \text{SiO}_2$, 500 °С;
 в – $\text{MgO} : \text{BaO} : \text{CaO} : \text{SiO}_2$, 600 °С

Из полученного нанокompозиционного материала сформированы образцы в виде дисков для использования в качестве фильтров для очистки воды, содержащей нефтепродукты. Показано что нанокompозит обладает хорошей сорбционной способностью к нефтепродуктам. Дисковые фильтры хорошо очищают воду до полного насыщения пористого нанокompозита. При этом установлено, что нанокompозит способен сорбировать до 180 % по массе нефтепродуктов.

В ходе экспериментов была оценена эффективность дисков, разработанных в качестве водных фильтров (рис. 5).



Рис. 5. Изображение фильтров, изготовленных из мишени на основе оксида магния, обработанных при температурах от 400 до 650 °С

Результаты показали, что образцы, обработанные при температуре 400 °С, продемонстрировали 85 % эффективность фильтрации нефтяной загрязненности, в то время как образцы, подвергнутые обработке при 500 °С, достигли 90 % удаления загрязняющих веществ. Наилучшие результаты были получены для образцов, обработанных при температурах от 600 до 650 °С, обеспечивших полное удаление загрязнений. Таким образом, разработанный нанокompозитный материал обладает высокой эффективностью по очистке загрязненной воды от нефтепродуктов, сопоставимой с существующими коммерческими аналогами.

Заключение

В результате проведенных исследований получены следующие научно-технические результаты:

- разработаны технологические этапы синтеза сложного нанокompозиционного материала состава $\text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{BaO}$ с использованием коллоидного метода, включающего формирование коллоида на основе порошков MgO и SiO_2 , введение в него растворимых солей кальция и бария;

- методом СЭМ изучены структурные особенности сформированных материалов в зависимости от температуры обработки. Установлено, что каркас ксерогеля сформирован из агрегированных первичных частиц. Размер первичных частиц зависит от вида легирующих элементов и их концентрации в матрице MgO -ксерогеля и температуры обработки. При температуре 400 °С интервал распределения по размерам первичных зерен составляет от 37 до 56 нм, при 500 °С – от 33 до 74 нм, а при 600 °С – от 40 до 634 нм;

- анализ EDX подтверждает элементный состав $\text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{BaO}$, в котором основными компонентами являются оксид магния с одержанием ~82,0 мас. %, SiO_2 – ~9,0 мас. %, CaO – ~5,0 мас. %, BaO – ~2,6 мас. %, а также содержатся следы хлора;

- показано что нанокompозит обладает хорошей сорбционной способностью к нефтепродуктам. Дисковые фильтры хорошо очищают воду до полного насыщения пористого нанокompозита. При этом установлено, что нанокompозит способен сорбировать до 180 % по массе нефтепродуктов.

Литература

1. Krasae, N. Enhanced nitrogen selectivity for nitrate reduction on Cu-nZVI by TiO₂ photocatalysts under UV irradiation / N. Krasae, K. Wantala // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 380. – P. 309–317. – DOI 10.1016/j.apsusc. 2015.12.023
2. Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites / C. Wang, H. Luo, Z. Zhang, Y. Wu, J. Zhang, Sh. Chen // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 268. – P. 124–131. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2014.01.009
3. Sensitive determination of bisphenol A, 4-nonylphenol and 4-octylphenol by magnetic solid phase extraction with Fe@MgAl-LDH magnetic nanoparticles from environmental water samples / Q. Zhou, M. Lei, J. Li, K. Zhao // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – Vol. 182. – P. 78–86. – DOI 10.1016/j.seppur.2017.01.071
4. Mg(OH)₂ Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution / M. Liu, Y. Wang, L. Chen, Y. Zhang, Z. Lin // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – Vol. 7 – P. 7961–7969. – DOI 10.1021/am509184e
5. Gram-grade Cr (VI) adsorption on porous Fe@SiO₂ hierarchical microcapsules / W. Liu, J. Ma, Sh. Sun, K. Chen // *J. of Water Process Engineering*. – 2016. – Vol. 12. – P. 111–119. DOI:10.1016/j.jwpe.2016.07.003.
6. Jun, Ch. Catalytic performance of MgO with different exposed crystal facets towards the ozonation of 4-chlorophenol / Ch. Jun, T. Shuanghong, X. Ya // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 506. – P. 118–125. – DOI 10.1016/j.apcata.2015.09.001
7. Synthesis of magnesium oxide nanoparticles by sol-gel process / W. Rizwan, S. G. Ansari, M. A. Dar, Y. S. Kim, H. S. Shin // *Materials Science Forum*. – 2007. – Vol. 558–559. – P. 983–986.
8. Structural, morphological and optical properties of MgO nanoparticles for antibacterial applications / M. R. Bindhul, M. Umadevi, M. Michea Kavin [et al.] // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 166. – P. 19–22. – DOI 10.1016/j.matlet.2015.12.020
9. Srivastava, V. Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater / V. Srivastava, Y. C. Sharma, M. Sillanpää // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 69. – P. 2764–2772.
10. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Композиционные материалы на основе оксида магния для сорбции нефтепродуктов, полученные золь-гель методом / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Бойко, С. М. Э. Эльшербини // *Вестник Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого*. – 2023. – № 3 (94). – С. 28–35.
11. Бойко, А. А. Композиционные материалы, получаемые с применением золь-гель метода / А. А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2023. – 185 с.
12. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Сорбционная способность чистых SiO₂-порошков и формирование в их структуре наночастиц восстановленной меди / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // *Актуальные вопросы физики и техники – 2019 : материалы VIII Респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 25 апр. 2019 г. / Гомел. гос. ун-т им. Ф. Скорины*. – Гомель, 2019. – Ч. 2. – С. 4–6.
13. PDF RRUFF Database. – URL: <https://rruff.info/notchem=MgO/display=default/> (дата обращения: 19.09.2024).

Reference

1. Krasae N., Wantala K. Enhanced nitrogen selectivity for nitrate reduction on Cu-nZVI by TiO₂ photocatalysts under UV irradiation. *Applied Surface Science*. 2016, vol. 380, pp. 309–317. DOI 10.1016/j.apsusc. 2015.12.023

2. Wang C., Luo H., Zhang Z., Wu Y., Zhang J., Chen Sh. Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, vol. 268, pp. 124–131. DOI 10.1016/j.jhazmat.2014.01.009
3. Zhou Q., Lei M., Li J., Zhao K. Sensitive determination of bisphenol A, 4-nonylphenol and 4-octylphenol by magnetic solid phase extraction with Fe@MgAl-LDH magnetic nanoparticles from environmental water samples. *Separation and Purification Technology*, 2017, vol. 182, pp. 78–86. DOI 10.1016/j.seppur.2017.01.071
4. Liu M., Wang Y., Chen L., Zhang Y., Lin Z. Mg(OH)₂ Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 7961–7969. DOI 10.1021/am509184e
5. Liu W., Ma J., Sun Sh., Chen K. Gram-grade Cr (VI) adsorption on porous Fe@SiO₂ hierarchical microcapsules. *J. of Water Process Engineering*, 2016, vol. 12, pp. 111–119. DOI 10.1016/j.jwpe.2016.07.003
6. Jun Ch. T., Shuanghong X. Ya. Catalytic performance of MgO with different exposed crystal facets towards the ozonation of 4-chlorophenol. *Applied Catalysis A: General*, 2015, vol. 506, pp. 118–125. DOI 10.1016/j.apcata.2015.09.001
7. Rizwan W., Ansari S. G., Dar M. A., Kim Y. S., Shin H. S. Synthesis of magnesium oxide nanoparticles by sol-gel process. *Materials Science Forum*, 2007, vol. 558–559, pp. 983–986.
8. Bindhul M. R., Umadevi M., Michea Kavin M. Structural, morphological and optical properties of MgO nanoparticles for antibacterial applications. *Materials Letters*, 2016, vol. 166, pp. 19–22. DOI 10.1016/j.matlet.2015.12.020
9. Srivastava V., Sharma Y. C., Sillanpää M. Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater. *Ceramics International*, 2015, vol. 69, pp. 2764–2772.
10. Al-Kamali M. F. S. Kh., Boika A. A., El'sherbini S. M. E. Composite materials based on magnesium oxide for sorption of petroleum products obtained by sol-gel method. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2023, no. 3, pp. 28–35 (in Russian).
11. Boika A. A. *Composites using sol-gel method*. Gomel', Sukhoi State Technical University of Gomel, 2023. 185 p. (in Russian).
12. Al-Kamali M. F. S. H., Alekseenko A. A. Sorption capacity of pure SiO₂ powders and the formation of reduced copper nanoparticles in their structure. *Aktual'nye voprosy fiziki i tekhniki – 2019: materialy VIII Resp. nauch. konf. studentov, magistrantov i aspirantov, Gomel', 25 apr. 2019 g.* [Topical Issues of Physics and Technology – 2019: Materials VIII Rep. scientific. conf. undergraduates, undergraduates and postgraduates, Gomel, 25 Apr 2019]. Gomel', Gomel'skii gosudarstvennyi universitet imeni Frantsiska Skoriny, 2019, part 2. pp. 4–6 (in Russian).
13. PDF RRUFF Database. URL: <https://rruff.info/notchem=MgO/display=default/> (accessed 19.09.2024).

Поступила 25.11.2024 г.