

## ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ КРЕМНЕЗЕМНОЙ МАТРИЦЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

И.Я. Сулим, Н.В. Борисенко, В.М. Гунько

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164*

*Методами рентгенофазового анализа, адсорбции – десорбции азота и сканирующей электронной микроскопии исследованы свойства цирконийсодержащих кремнеземов. Установлен состав, а также изучено влияние морфологии носителя на формирование наночастиц диоксида циркония в композите  $ZrO_2/SiO_2$ . Показано, что кремнеземная матрица создает барьеры для образования кристаллитов диоксида циркония значительного размера. Наночастицы  $ZrO_2$ , которые образуются в матрице кремнезема А-380, больше (13 – 32 нм), чем те, которые образовались в силикагеле (3–8 нм) или ОХ-50 (4 – 5 нм).*

### Введение

Композиты на основе  $SiO_2-ZrO_2$  широко используются в катализе (гидратация, изомеризация, алкилирование, селективное и полное окисление углеводородов) [1–3], оптоэлектронике (диспергирующие оптические элементы, полосовые светофильтры) [4] и в медицине (металлокерамические имплантаты) [5]. Модифицирование поверхности кремнезема ацетилацетонатом циркония  $[Zr(acac)_4]$  – один из перспективных методов получения цирконийсодержащих нанокомпозитов. В результате химических преобразований модифицирующих соединений с участием активных центров поверхности  $SiO_2$  формируются наночастицы диоксида циркония на кремнеземе.

Химическое модифицирование  $SiO_2$  ацетилацетонатом циркония, а также последующие процессы окисления и фазовой конденсации  $ZrO_2$  детально исследованы ранее [6, 7]. Нами было установлено, что  $Zr(acac)_4$  количественно реагирует с  $\equiv Si-OH$ -группами поверхности кремнезема с образованием привитых  $-Zr(acac)_3$ -групп. Диоксид циркония, образовавшийся в результате окисления таких привитых групп, состоит из аморфной и тетрагональной кристаллической фаз. Размеры кристаллитов  $t-ZrO_2$  фазы остаются приблизительно одинаковыми (19 – 29 нм) для 1 – 4 циклов наслаивания  $Zr(acac)_4$  и мало изменяются при термообработке в интервале 550 – 1100 °С.

В исследованиях, выполненных ранее, в качестве носителя использовали пирогенный кремнезем А-300, однако из литературы известно, что варьирование текстуры и морфологии носителя позволяет получить на его поверхности наночастицы заданного размера и структуры.

Цель представленной работы – исследование влияния морфологии кремнеземов на формирование наноразмерного диоксида циркония в композите  $ZrO_2/SiO_2$ .

### Экспериментальная часть

В работе использовали следующие носители: пирогенные кремнеземы марки А-380 (КОЭЗ ИХП НАН Украины) и ОХ-50 (Degussa) и мезопористый силикагель Si-60 (Merck) с величинами удельной поверхности 342, 54 и 384 м<sup>2</sup>/г, соответственно. Образцы цирконийсодержащего кремнезема были получены жидкофазным методом, который детально описан в работе [7]. Для модифицирования использовали раствор  $Zr(acac)_4$  в

CCl<sub>4</sub>. Концентрацию нанесенного на поверхность кремнезема диоксида циркония регулировали последовательными процессами хемосорбции Zr(acac)<sub>4</sub> и окисления привитых –Zr(acac)<sub>3</sub>-групп. Количество циклов варьировали от 1 до 4.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре ДРОН–3М при комнатной температуре в диапазоне углов 2Θ от 10 до 60 град. Использовали CuK<sub>α</sub> – излучение и никелевый фильтр.

Структурно-адсорбционные характеристики были рассчитаны по низкотемпературным изотермам адсорбции азота, которые были записаны на сорбтометре “Kelvin-1042” (Costech Microanalytical). Образцы предварительно дегазировали 2 ч при 110 °С в потоке гелия. Величину удельной поверхности ( $S_{y\partial}$ ) также измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона (табл. 1) [8].

**Таблица 1.** Характеристики кремнезёмов, модифицированных диоксидом циркония

Образец	$C_{ZrO_2}$ , масс. %	$S_{y\partial}$ , м <sup>2</sup> /г
A-380/Zr1	5,9	262
A-380/Zr2	10,2	252
A-380/Zr3	12,2	263
A-380/Zr4	15,5	237
OX-50/Zr1	2,6	49
OX-50/Zr2	3,7	53
OX-50/Zr3	6,2	52
OX-50/Zr4	8,4	55
Si-60/Zr1	5,6	440
Si-60/Zr2	10,2	400
Si-60/Zr3	13,8	400
Si-60/Zr4	16,0	359

Электронно-микроскопические исследования нанокмозитов проводили с помощью автоэмиссионного сканирующего микроскопа “ULTRA plus” (Carl Zeiss, Германия) в диапазоне 10–40 нА. Образцы фиксировали в держателе с помощью углеродсодержащей липкой ленты. Дополнительное электропроводящее покрытие не применяли.

Содержание ZrO<sub>2</sub> ( $C_{ZrO_2}$ ) определяли по интенсивности окраски фиолетовых комплексов циркония с арсеназо(III) при помощи концентрационного колориметра КФК-2МП [9].

### Результаты и их обсуждение

Три кремнеземные матрицы (табл. 1), существенно различающиеся морфологией частиц и характером пористости – текстурной межчастичной для пирогенных кремнезёмов и внутривчастичной для силикагеля, были выбраны для получения нанокмозитов ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Согласно литературным данным [10] пирогенный кремнезем (А-380) состоит из первичных частиц со средним диаметром  $d \approx 8$  нм (и очень узким распределением наночастиц по размеру), которые образуют достаточно стабильные агрегаты (100–500 нм). Стабильность таких агрегатов уменьшается с увеличением размеров первичных частиц и в случае ОХ-50 (первичные частицы характеризуются широким распределением по размерам в диапазоне 10–100 нм) наблюдается значительное количество неагрегированных первичных частиц, особенно больших размеров [11]. Силикагель Si-60 (Merck) состоит из глобул (с жестко связанными и плотно упакованными сферическими частицами), имеющих в основном мезопоры диаметром 3–10 нм [12].

Как было показано в работе [7],  $Zr(acac)_4$  реагирует с  $\equiv Si-OH$  группами кремнезема с образованием  $\equiv Si-O-Zr(acac)_3$ -групп. Последующая окислительная термообработка (550 °C) приводит к образованию наночастиц  $ZrO_2$ .

Диоксид циркония существует в трех кристаллических модификациях: стабильной моноклинной, встречающейся в природе в виде минерала бадделеита, метастабильной тетрагональной – руффит, входящей в состав циркониевых керамик, и нестабильной высокотемпературной кубической – акрелит [13].

Как видно из табл. 1, с увеличением количества реакционных циклов концентрация диоксида циркония во всех композитах закономерно увеличивается, а удельная поверхность значительно уменьшается в случае носителя А-380, однако для серии образцов ОХ-50/Zr1-4 и Si-60/Zr1-4  $S_{уд}$  даже немного увеличивается.

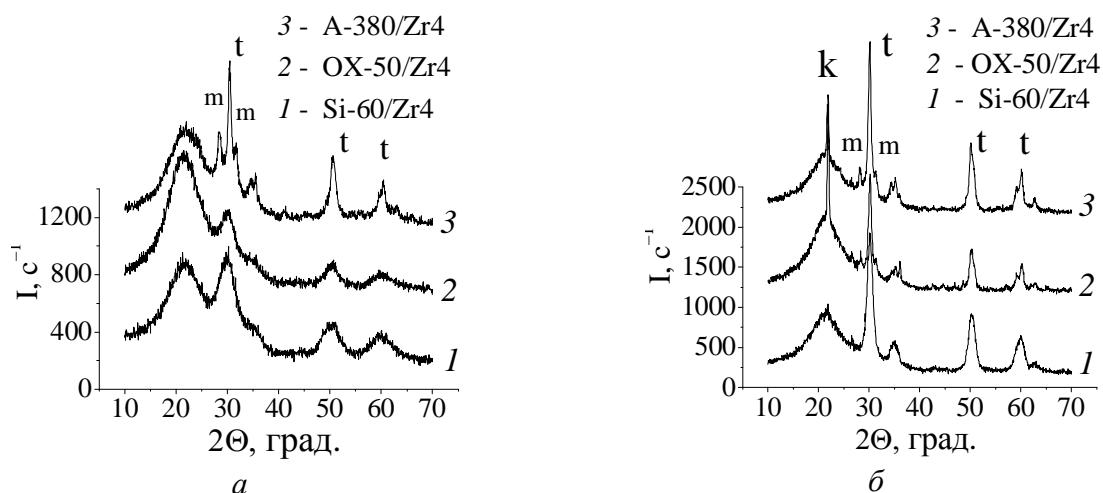
Для определения влияния морфологии кремнезема была изучена температурная зависимость фазового состава и среднего размера кристаллитов диоксида циркония.

Согласно данным рентгенофазового анализа  $ZrO_2$  имеет аморфную структуру за исключением образцов А-380/Zr2-4. Для последних на дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивности пиков  $t-ZrO_2$  с ростом содержания диоксида циркония в композитах. Кристаллизация  $t-ZrO_2$  для образцов с максимальным содержанием диоксида циркония (ОХ-50/Zr4 и Si-60/Zr4) начинается при температурах 800 и 900 °C, соответственно. Кроме того, для всех нанокompозитов  $ZrO_2/SiO_2$  характерно увеличение интенсивности пиков с повышением температуры прокаливания от 550 до 1200 °C, что сопровождается увеличением содержания кристаллической фазы в образцах, при этом размер кристаллитов остается практически постоянным, т.е. не происходит агрегации  $ZrO_2$  наночастиц. Этот эффект можно объяснить достаточно высокой гидролитической устойчивостью связей Si-O-Zr [14]. Другими словами, кремнеземная матрица создает барьеры для образования  $ZrO_2$  кристаллитов значительного размера. Наночастицы  $ZrO_2$ , которые образуются на кремнеземе А-380, больше (13 – 32 нм), чем те, которые образовались на силикагеле (3 – 8 нм) или ОХ-50 (4 – 5 нм) (табл. 2). Кристаллиты диоксида циркония характеризуются в основном вкладом тетрагональной фазы для всех образцов (рис. 1, а). Более того, лишь повышение температуры до 1200 °C приводит к появлению моноклинной фазы ( $m$ ) для нанокompозитов на основе ОХ-50 и Si-60 (рис. 1, б), в отличие от полученных с использованием А-380, в которых  $m-ZrO_2$  присутствует при более низких температурах прокаливания 550 – 1200 °C, что можно объяснить отличиями в размерах нанокристаллитов  $ZrO_2$  и характере их взаимодействия с разными матрицами.

**Таблица 2.** Размеры кристаллитов  $t-ZrO_2$  (нм) в модифицированных образцах кремнезема

Образец	Размеры кристаллитов, нм						
	550 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
А-380/Zr1	а	а	а	а	а	15	13
А-380/Zr2	23	23	29	29	14	15	16
А-380/Zr3	20	22	22	22	20	23	32
А-380/Zr4	21	22	24	23	20	21	22
ОХ-50/Zr4	а	а	4	4	4	5	21
Si-60/Zr4	а	а	а	4	3	5	8

а) – рентгеноаморфный.



**Рис. 1.** Дифрактограммы кремнезёмов, модифицированных диоксидом циркония и прокаленных при 1000 °С (а) и 1200 °С (б).

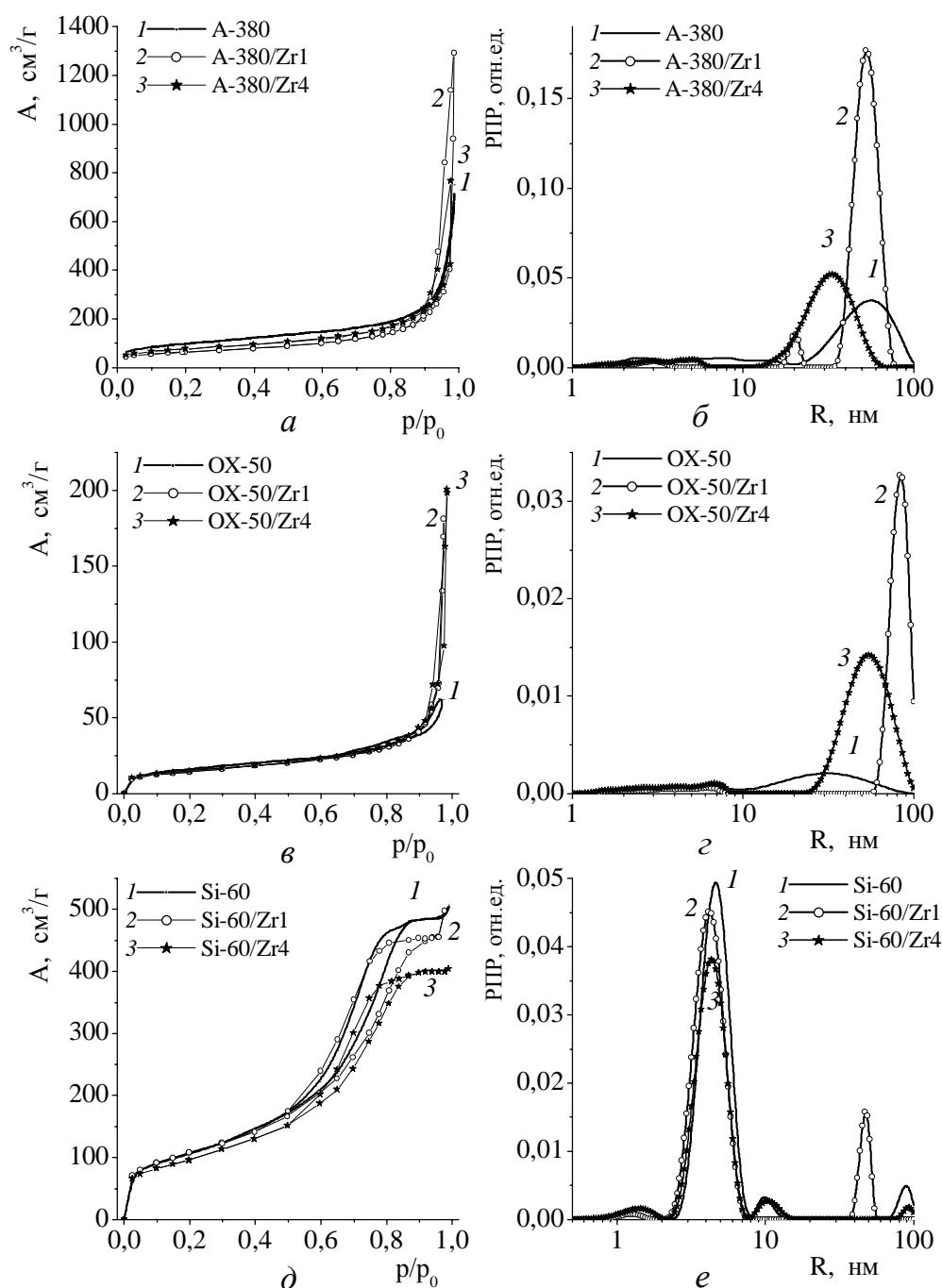
Интересно, что повышение температуры обработки образцов А-380/Zr1-4 и ОХ-50/Zr4 до 1200 °С приводит к появлению пиков в рентгенограммах, связанных с образованием кристаллической модификации кремнезема –  $\alpha$ -кristобаллита (*k*) (рис. 1, б).

Согласно данным рентгенофазового анализа, морфология частиц и тип пористости  $\text{SiO}_2$  влияют на структуру диоксида циркония, нанесенного на кремнезёмы в одних и тех же условиях. Для композитов А-380/Zr1-4 и Si-60/Zr1-4 концентрация нанесенного диоксида циркония приблизительно одинаковая, а средний размер кристаллитов  $\text{ZrO}_2$ , полученных в матрице силикагеля, почти в 5 раз меньше. Это можно объяснить образованием наночастиц диоксида циркония в порах Si-60, которые ограничивают рост кристаллитов. В случае ОХ-50 с широким распределением частиц по размеру, которые менее агрегированы, чем наночастицы А-380, образование фазы  $\text{ZrO}_2$  возможно практически на полностью открытой поверхности носителя. Поэтому образуется много зародышей фазы  $\text{ZrO}_2$ , которые вследствие слабых контактов между наночастицами ОХ-50 не консолидируются и их сегрегация (как, например, в случае  $\text{TiO}_2$  [15]) не происходит.

Данные рентгенофазового анализа для нанокompозитов на основе ОХ-50 и Si-60 хорошо коррелируют с данными по  $S_{\text{уд}}$ . Образование индивидуальных наночастиц  $t\text{-ZrO}_2$  размером 3 – 8 нм в матрице ОХ-50 и Si-60 приводит к увеличению суммарной удельной поверхности, несмотря на больший удельный вес  $\text{ZrO}_2$ .

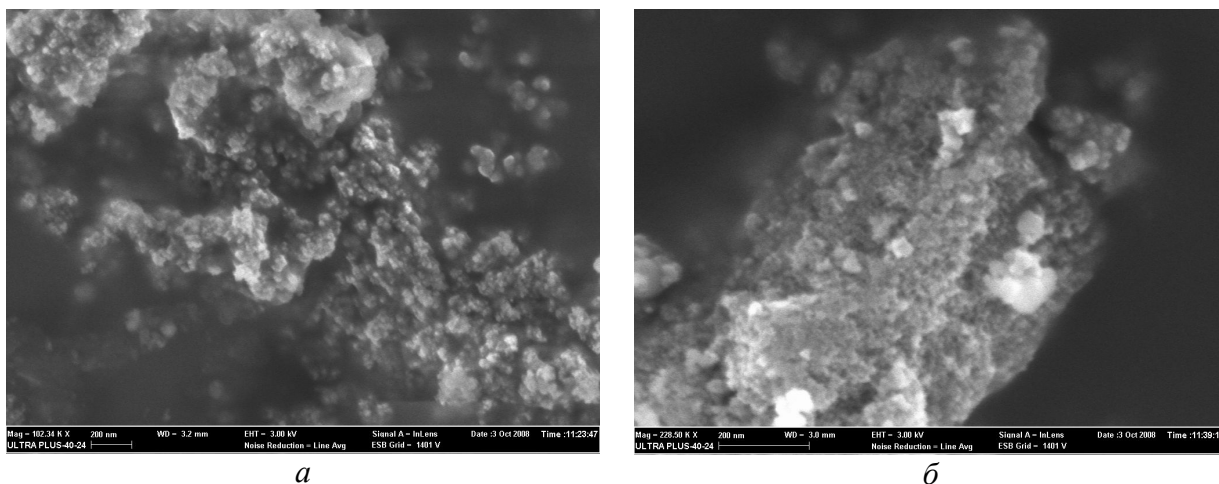
На рис. 2 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам (РПР) для цирконийсодержащих кремнезёмов, рассчитанные методом DFT [16], с использованием модели пустот между сферическими частицами (А-380 и ОХ-50) и цилиндрических пор для Si-60. В процессе нанесения фазы  $\text{ZrO}_2$  на А-380 и ОХ-50 происходит заметное увеличение агрегированности наночастиц, поскольку объем пор растёт для А-380/Zr1 на 72 % по сравнению с А-380, а объем пор для ОХ-50/Zr4 увеличивается более чем в три раза по сравнению с ОХ-50. Однако объем текстурных пор ОХ-50/Zr4 почти в 6,5 раз меньше, чем в случае А-380/Zr1. Эти тенденции находят отражение в изменении РПР (рис. 2) – основной максимум смещается в сторону более узких пор при нанесении  $\text{ZrO}_2$ . Для основного пика мезопор в Si-60/ZrO<sub>2</sub> также наблюдается смещение максимума РПР (вследствие заполнения пор силикагеля наночастицами  $\text{ZrO}_2$ ), однако это смещение незначительное, но происходит изменение РПР в области более широких мезо- и макропор. Следовательно, частицы  $\text{ZrO}_2$  формируются как в порах, так и на внешней поверхности глобул силикагеля. Но поскольку внешняя поверхность глобул незначительна, то вклад кристаллитов  $\text{ZrO}_2$ , сформировавшихся на ней, в общее

число частиц  $ZrO_2$  также незначителен. Формирование частиц  $ZrO_2$  на внешней поверхности глобул силикагеля подтверждают и микрофотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 3).



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции-десорбции азота исходных А-380, ОХ-50 и Si-60 и цирконийсодержащих кремнезёмов (а, в, д) и соответствующие РПР (б, з, е).

Микрофотографии композитов А-380/Zr4 (а) и Si-60/Zr4 (б), прокаленных при 550 °С, представлены на рис. 3. Как видно из этих фотографий, на поверхности композитов наблюдаются сферические частицы  $ZrO_2$  размером 20 – 25 нм (рис. 3). В случае А-380 композит выглядит более рыхлым вследствие морфологических различий кремнезёмных матриц.



**Рис. 3.** Микрофотографии композитов А-380/Zr4 (а) и Si-60/Zr4 (б), прокаленных при 550 °С, записаны в сканирующем режиме (СЭМ).

Таким образом, использование различных кремнеземных матриц и варьирование условий синтеза и термообработки позволяют регулировать структурные и морфологические характеристики нанесенной фазы  $ZrO_2$  и композита  $ZrO_2/SiO_2$  в целом.

Авторы благодарны компании Carl Zeiss (Германия) за помощь в проведении исследования методом СЭМ.

### Литература

1. Yamaguchi T. Application of  $ZrO_2$  as a catalyst and a catalyst support // Catal. Today. – 1994. – V. 20. – P. 199 – 218.
2. Получение нанодispersных порошков диоксида циркония. От новации к инновации / Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А. Глазунова // Наука та інновації. – 2005. – Т. 1, № 3. – С. 76 – 87.
3. Нанопорошки на основе диоксида циркония: получение, исследование, применение / Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, Н.В. Токий, Н.П. Пилипенко, А.С. Дорошкевич, И.К. Носолев // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2004. – Т. 2, № 2. – С. 609 – 632.
4. Химическая энциклопедия. – М: Большая Российская Энциклопедия, 1998. – 783 с.
5. Третьяков Ю.Д. Керамика наших дней // Химия и жизнь. – 2002. – № 11. – С. 50–53.
6. Формирование наночастиц диоксида циркония на кремнеземной матрице / Н.В. Борисенко, В.М. Гунько, И.Я. Сулим, А.Г. Дяченко, Р. Лебода, Я. Скубишевска-Зеба // Химия, физика и технология поверхности. – 2006. – Вып. 11-12. – С. 240 – 253.
7. Борисенко Н.В., Сулим И.Я., Борисенко Л.И. Модифицирование высокодисперсного кремнезема ацетилацетонатом циркония // Теорет. и эксперим. химия. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 191 – 195.
8. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1973. – 448 с.
9. Марченко З. Фотоэлектрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 501 с. Инструкция № 112-Х. Химико-аналитические методы. Комплексометрическое определение двуокиси циркония в циркониевых минералах и концентратах. – М.: ВИМС, 1972. – 7 с.
10. Гунько В.М. Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 1 – 29.
11. Technical bulletin pigments. – Frankfurt: Degussa AG, 1997. – № 11.

12. Химия привитых поверхностных соединений / Под. ред. Г.В. Лисичкина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.
13. Кофстад П. Отклонения от стехиометрии, диффузия и электропроводимость в простых окислах металлов. – М.: Мир, 1975. – С. 165 – 179.
14. CVD-zirconia on fumed silica and silica gel / M.V. Borysenko, V.M. Gun'ko, A.G. Dyachenko, I.Y. Sulim, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba // Appl. Surf. Sci. – 2005. – V. 242, № 1–2. – P. 1 – 12.
15. CVD-titania on mesoporous silica gels / V.M. Gun'ko, A.G. Dyachenko, M.V. Borysenko, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda // Adsorption. – 2002. – V. 8, № 1. – P. 59 – 70.
16. Adsorption, NMR and thermally stimulated depolarization current methods for comparative analysis of heterogeneous solid and soft materials / V.M. Gun'ko, V.V. Turov, R. Leboda, V.I. Zarko, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas // Langmuir. – 2007. – V. 23, № 6. – P. 3184 – 3192.

## **EFFECT OF SILICA MATRIX MORPHOLOGY ON FORMATION OF NANOZIRCONIA**

**I.Ya. Sulim, M.V. Borysenko, V.M. Gun'ko**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

*The properties of zirconia coated silicas were studied using XRD, nitrogen adsorption-desorption, and SEM methods. The structure was determined and the influence of the support morphology on formation of nanozirconia on silica substrates was found. The matrix was shown to build up barriers against the formation of large size zirconia crystallites. ZrO<sub>2</sub> nanoparticles formed in silica A-380 surface are larger (13 – 32 nm) than those formed on silica gel (3 – 8 nm) or OX-50 (4 – 5 nm) surfaces.*