

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА КРЕМНЕЗЕМНОЙ МАТРИЦЕ

Н.В. Борисенко, В.М. Гунько, И.Я. Сулим, А.Г. Дяченко,  
Р. Лебода\*, Я. Скубишевска-Зеба\*

*Институт химии поверхности НАН Украины, ул. Генерала 17, 03164 Киев-164, Украина  
Университет им. Марии Кюри-Склодовской, 20031 Люблин, Польша*

*Методами ИК-спектроскопии, адсорбции-десорбции азота и рентгенофазового анализа исследована хемосорбция  $ZrCl_4$  и  $Zr(acac)_4$  и образование наночастиц  $ZrO_2$  на поверхности кремнезема. Установлен состав и изучены гидролитические и термические свойства привитых групп. Цирконийсодержащие кремнеземы (4,2 – 21,8 % мас.  $ZrO_2$ ) синтезированы последовательным проведением процессов хемосорбции  $ZrCl_4$ , гидролиза и дегидратации. Показано, что кремнеземная матрица стабилизирует тетрагональную фазу диоксида циркония. Хемосорбция  $Zr(acac)_4$  (из раствора  $CCl_4$ ) на поверхности кремнезема и последующее прокалывание приводят к образованию аморфных наночастиц  $ZrO_2$ .*

*IR-spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption, and XRD were used to investigate the chemisorption of  $ZrCl_4$  and  $Zr(acac)_4$  and formation of  $ZrO_2$  nanoparticles on silica surface. The structure was determined and hydrolytic and thermal properties of grafted groups were investigated. Highly disperse  $ZrO_2/SiO_2$  (4,2 – 21,8 wt %  $ZrO_2$ ) samples were synthesized by a CVD method (chemical vapor deposition) of  $ZrCl_4$  on the surface of silicas (A-300 and Si-60) and by a subsequent hydrolysis and dehydration. It was found that silica surface stabilizes the tetragonal zirconia. Amorphous  $ZrO_2$  nanoparticles were prepared due to chemisorption of  $Zr(acac)_4$  (from  $CCl_4$  solution) on fumed silica and thermal treatment.*

Систематические исследования в области модифицирования твердых тел, направленные на установление закономерностей соответствующих химических реакций, проводили в ИХП НАН Украины по инициативе директора академика НАН Украины Алексея Алексеевича Чуйко на протяжении многих лет. В работах в этом направлении, начатых А.А. Чуйко в 1961 году [1], особое внимание уделяли исследованию хемосорбции органических и кремнийорганических соединений на поверхности высокодисперсного кремнезема (ВДК). Несколько позднее были начаты исследования реакций модифицирования ВДК хлоридами и оксохлоридами металлов, такими как  $TiCl_4$  и  $VOCl_3$  [2, 3]. Начиная с 1976 года, изучены особенности химического модифицирования высокодисперсных неорганических оксидов соединениями алюминия, титана, цинка, фосфора, ванадия, хрома, молибдена, вольфрама и др. Установлено существенное влияние предварительной подготовки поверхности на строение нанесенных соединений и исследована кинетика реакций с активными центрами поверхности. Разработаны подходы к осуществлению химического модифицирования в мягких условиях, моделирования и экспериментального исследования структуры нанесенных элементоксидных слоев и наночастиц.

Химические реакции с участием хлоридов и оксохлоридов металлов можно использовать для формирования поверхностных наноагрегатов оксидов металлов. Однако хлористый водород, который выделяется в процессе реакции, отрицательно влияет на

стойкость связей SiO-M и M-O-M и вносит соответствующие ограничения в условия проведения процесса модифицирования. Поэтому в последние годы значительное внимание уделяли модифицированию ВДК эфирами и ацетилацетонатами металлов. Наноструктуры, полученные на поверхности дисперсных оксидных матриц, отличаются размером частиц и их агрегатов, характером связи с поверхностью, расстоянием между частицами на поверхности, соотношением активных центров поверхности оксидной матрицы и поверхности наночастицы.

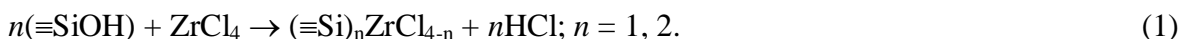
Наиболее изучена хемосорбция хлоридов металлов на поверхности кремнезема и последующие реакции гидролиза и конденсации. Тем не менее газофазное модифицирование SiO<sub>2</sub> соединениями циркония, в частности ZrCl<sub>4</sub>, исследовано недостаточно, а сведения о хемосорбции ацетилацетоната циркония Zr(acac)<sub>4</sub> отсутствуют. Актуальность проведения таких исследований обусловлена широким использованием композитов на основе SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в качестве катализаторов и конструкционных керамических материалов. Известно также [4], что незначительные добавки оксида циркония существенно повышают термическую стойкость аэросила.

Представленная работа посвящена исследованию химических реакций тетрахло-рида и ацетилацетоната циркония с участием поверхности ВДК, а также формированию наночастиц ZrO<sub>2</sub> на кремнеземной матрице.

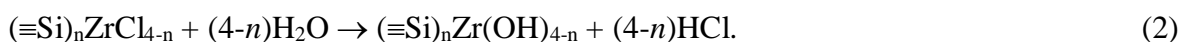
### **Тетрахлорид циркония**

Химические реакции хлоридов и оксохлоридов металлов (Al, Ti, Cr, Ge, V и др.) с поверхностью кремнезема (химическое газофазное осаждение, chemical vapour deposition, CVD), а также последующие гидролиз, дегидратация, фазовая конденсация и сегрегация детально исследованы ранее [5-10]. Связь Si-O-Zr проявляется в ИК-спектрах как Si-O валентные колебания при 950 см<sup>-1</sup> в спектральном окне, образованном двумя интенсивными полосами поглощения каркаса кремнезема [7]. В зависимости от температуры реакции, могут проявляться новые полосы в ИК-спектре, вследствие прививки изолированных групп ≡Si-O-ZrCl<sub>x</sub>, которые образуются в результате реакции четыреххлористого циркония с поверхностными силанольными группами, или вследствие формирования Si-O-Zr связей между кремнеземом и диоксидом циркония в реакциях агломерации. Появление Si-O-Zr связей в ИК-спектрах можно трактовать по-разному, поскольку механизм взаимодействия хлоридов металлов с кремнеземом включает два основных типа реакций [7]. Возможно как формирование привитых частиц ZrO<sub>2</sub> с образованием связей Si-O-Zr, так и сегрегация фазы диоксида циркония, но при более высоких температурах (выше 600°C). Структурные характеристики различных ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> систем подробно описаны ранее [11]. В таких системах координация атома Zr по кислороду может быть от шести до восьми. Не полностью координированные атомы Zr являются льюисовскими (L), а мостиковые гидроксилы в Si-O(H)-Zr и Zr-O(H)-Zr – бренстедовскими (B) кислотными центрами. Эти B и L центры обуславливают каталитическую активность цирконийсодержащих кремнеземов [11], что дает возможность использовать их в качестве катализаторов и адсорбентов, благодаря более сильным кислотным свойствам смешанных оксидов в сравнении с индивидуальными оксидами. Однако следует отметить, что сравнительное исследование структурных свойств CVD-ZrO<sub>2</sub>, синтезированных на пироженном кремнеземе и на силикагеле в одинаковых условиях, не проводилось. Изменения структуры носителя могут приводить не только к существенным отличиям в структуре CVD-ZrO<sub>2</sub>, но и влиять на каталитические и другие свойства смешанных оксидов. Таким образом, цель этой работы - исследование влияния структуры кремнеземной матрицы (на примере пироженного кремнезема и силикагеля) на структурные и кислотные свойства нанесенного диоксида циркония и цирконийсодержащего кремнезема в целом.

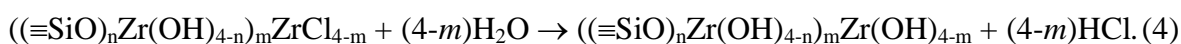
Пирогенный кремнезем А-380 (опытно-экспериментальный завод Института химии поверхности НАН Украины, г. Калуш) и силикагель Si-60 (Merck) были использованы как матрицы для нанесения диоксида циркония с использованием четыреххлористого циркония (Fluka, чистота выше 98%) как модификатора. Необходимо отметить, что эти кремнеземы характеризуются близкими значениями объема пор (табл. 1,  $V_p$ ) и удельной поверхности ( $S_{\text{БЕТ}}$ ).  $\text{ZrCl}_4$  реагирует с поверхностью кремнезема следующим образом:



Далее происходит гидролиз:



В процессе гидратации-дегидратации (нагревания) происходит образование кристаллитов и аморфной фазы диоксида циркония. Реакции наслаивания повторяли 2-4 раза



Реакции проводили в ротационном стеклянном реакторе, где кремнезем и модификатор ( $\text{ZrCl}_4$ ) были разделены пористой мембраной, а подача модификатора производилась в потоке осушенного аргона при температуре возгонки 300 °С. Хемосорбция  $\text{ZrCl}_4$ , гидролиз, дегидратация и адсорбция пиридина проводились без контакта с атмосферой и с ИК контролем. Образцы диоксид циркония - пирогенный кремнезем обозначены как  $\text{AZi}$ , а диоксид циркония-силикагель -  $\text{SZi}$  (где  $i$  количество реакционных циклов).

Морфология и пористая структура пирогенного кремнезема и силикагеля влияют на структуру диоксида циркония (табл. 1, рис. 1), нанесенного в одних и тех же условиях. Размеры кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  (табл. 1,  $D_{cr}$ ), которые образуются на пирогенном кремнеземе, значительно больше, чем образованные на силикагеле. Интенсивность пиков в рентгенограммах указывает на больший вклад аморфной фазы диоксида циркония, синтезированного на Si-60. Кристаллиты  $\text{ZrO}_2$  характеризуются в основном вкладом тетрагональной решетки для всех образцов (рис. 1, 2). Было отмечено, что пирогенный кремнезем может в большей мере стабилизировать тетрагональную фазу  $\text{ZrO}_2$  при нагревании, чем силикагель (рис. 1, 2). Средний размер кристаллитов диоксида циркония рассчитывали по дифракционным пикам при  $2\Theta = 30,25$  и  $50,26$  для граней  $\{101\}$  и  $\{112\}$  [12]. С увеличением количества реакционных циклов (с возрастанием  $C_{\text{ZrO}_2}$ ) размер кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  на пирогенном кремнеземе увеличивается от 46 до 109 нм, тогда как для диоксида циркония на силикагеле эти размеры много меньше (28-35 нм) и слабее зависят от количества реакционных циклов. Ранее было установлено, что кремнеземная матрица может ингибировать фазовые преобразования таких CVD-оксидов, как диоксид титана [13]. Подобный результат наблюдается и для диоксида циркония на кремнеземе. Так тетрагональная решетка остается стабильной при прокаливании образцов CVD- $\text{ZrO}_2/\text{A-380}$  при 1000 °С (рис. 2, а). Только повышение температуры до 1500 °С приводит к появлению пиков моноклинной решетки. Прокаливание при  $T < 1000$  °С приводит к более заметным фазовым превращениям диоксида циркония, нанесенного на силикагель (рис. 2, б). Однако основная часть  $\text{ZrO}_2$  остается в тетрагональной модификации. Таким образом, размер кристаллитов диоксида циркония, нанесенного на силикагель, меньше по сравнению с частицами  $\text{ZrO}_2$ , полученными на пирогенном кремнеземе, вследствие морфологических отличий носителей, что обуславливает значительно большую поверхность контакта между наночастицами  $\text{ZrO}_2$  и наночастицами пирогенного кремнезема, чем между нано-частицами диоксида циркония и микрочастицами силикагеля.

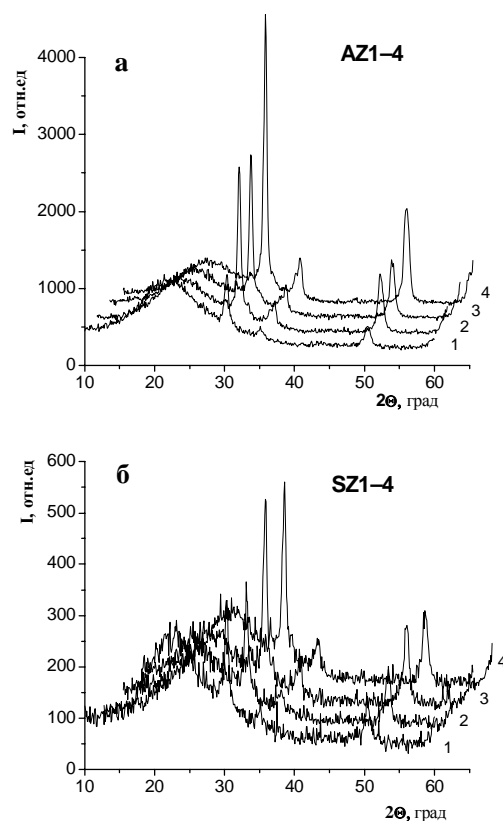
Нанесенный диоксид циркония по-разному влияет на морфологию конечных материалов, что приводит к отличиям в изотермах адсорбции-десорбции азота на образцах AZi и SZi (рис. 3). Несмотря на то, что содержание диоксида циркония в образцах ZrO<sub>2</sub>/Si-60 (табл. 1, C<sub>ZrO<sub>2</sub></sub>) увеличивается, размер нанесенных кристаллитов D<sub>cr</sub> изменяется в незначительной мере в отличие от CVD-ZrO<sub>2</sub>/A-380. Причиной этого эффекта может быть образование части кристаллитов диоксида циркония в мезопорах Si-60. В случае пирогенного кремнезема такой эффект не наблюдается, так как образование кристаллитов ZrO<sub>2</sub> происходит на внешней поверхности агрегатов первичных частиц SiO<sub>2</sub> практически без пространственных затруднений (насыпная плотность порошка пирогенного кремнезема равняется 0,04-0,06 г/см<sup>3</sup>, а объем пустот – до 25 см<sup>3</sup>/г). Поэтому C<sub>ZrO<sub>2</sub></sub> (табл. 1) выше для образцов ZrO<sub>2</sub>/A-380, чем для ZrO<sub>2</sub>/Si-60, начиная со второго реакционного цикла. Более высокое содержание диоксида циркония, который образовался в процессе первого реакционного цикла на Si-60 (образцы SZ1 и AZ1), можно объяснить большей плотностью поверхностных гидроксильных групп на силикагеле (4-5 ОН/нм<sup>2</sup>) по отношению к пирогенному кремнезему (1,5-2,5 ОН/нм<sup>2</sup>), что облегчает формирование частиц ZrO<sub>2</sub> уже на первом цикле, поскольку расстояние между реакционными центрами меньше. Более низкие значения C<sub>ZrO<sub>2</sub></sub> для диоксида циркония, синтезированного на силикагеле в последующих реакционных циклах, могут быть обусловлены пространственным фактором, а именно: образованием кристаллитов ZrO<sub>2</sub> возле входа в пору, что затрудняет диффузию ZrCl<sub>4</sub> вглубь поры. Кроме того, размер мезопор лимитирует рост кристаллитов диоксида циркония в порах силикагеля. Внешняя поверхность глобул силикагеля очень маленькая, поэтому образование кристаллитов ZrO<sub>2</sub> на ней вносит незначительный вклад в общее количество нанесенного диоксида циркония.

**Таблица 1.** Структурные характеристики силикагеля Si-60, пирогенного кремнезема А-380, цирконийсодержащих силикагелей (SZi) и аэросилов (AZi).

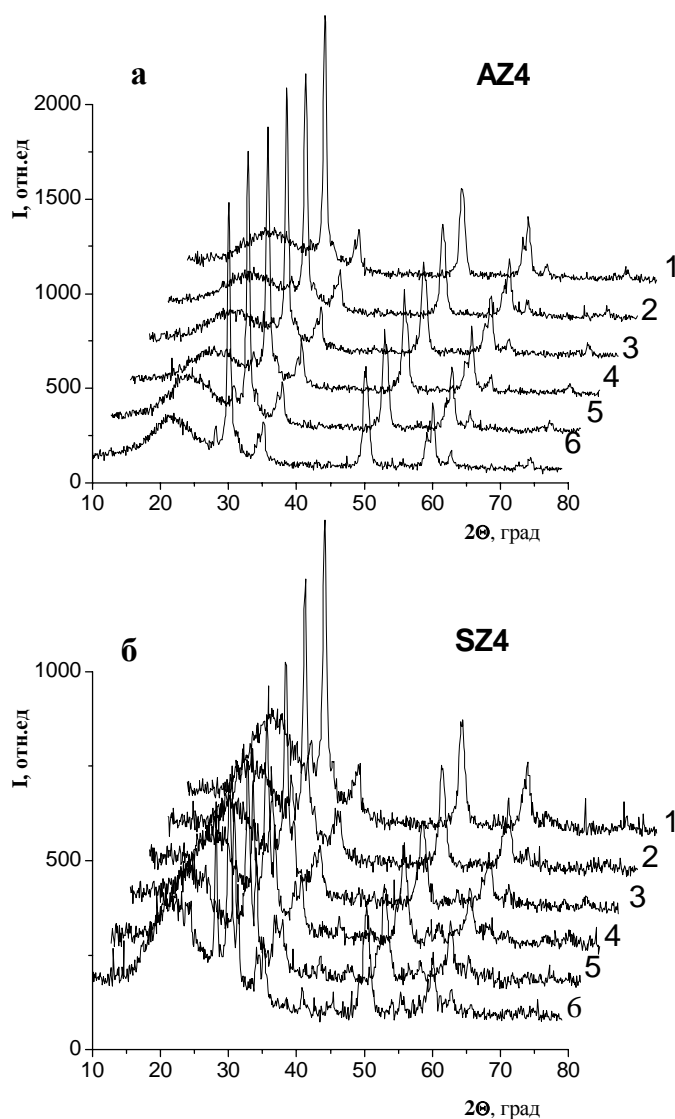
Обра зец	C <sub>ZrO<sub>2</sub></sub> , % мас.	S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>mic</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>mes</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>p</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>sum</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>mic</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>mes</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>mac</sub> , см <sup>3</sup> /г	Δw	D <sub>АГ</sub>	C <sub>БЕТ</sub>	D <sub>cr</sub> , нм
Si-60	0	447	19	428	0,821	0,821	0,006	0,812	0,003	0,066	2,42	119,2	
SZ1	7,0±0,2	443	56	387	0,796	0,796	0,012	0,782	0,002	0,0	2,41	137,9	30
SZ2	7,4± 0,2	429	12	417	0,777	0,776	0,002	0,771	0,003	0,074	2,42	128,7	28
SZ3	13,9±0,4	392	30	362	0,702	0,700	0,005	0,695	0,003	0,032	2,42	127,2	32
SZ4	14,1±0,4	395	19	376	0,714	0,714	0,004	0,707	0,003	0,057	2,42	124,5	35
А- 380	0	378	200	167	0,778	0,944	0,044	0,713	0,187	0,221	2,58	119,2	
AZ1	4,2±0,1	379	101	278	1,337	1,378	0,032	1,346	0	0,411	2,54	138,6	46
AZ2	11,5±0,4	327	79	248	1,177	1,224	0,026	1,198	0	0,468	2,54	130,2	70
AZ3	16,0±0,5	285	86	199	0,993	1,048	0,024	1,024	0	0,361	2,54	128,8	81
AZ4	21,8±0,7	249	72	177	0,924	0,953	0,020	0,933	0	0,352	2,53	128,7	109

Структурные характеристики ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (табл. 1, рис. 4), которые определяли по изотермам адсорбции-десорбции азота (рис. 3), показывают, что тип матрицы играет важную роль и определяет свойства конечных материалов. Уменьшение удельной поверхности более существенно для ZrO<sub>2</sub>/A-380 (табл. 1, рис. 4, e); однако, ΔV<sub>p</sub>/V<sub>p</sub> > 0 для AZi образцов, но ΔV<sub>p</sub>/V<sub>p</sub> < 0 для ZrO<sub>2</sub>/Si-60. Кривые зависимости ΔV<sub>p</sub>/V<sub>p</sub>(C<sub>ZrO<sub>2</sub></sub>) и ΔS<sub>БЕТ</sub>/S<sub>БЕТ</sub>(C<sub>ZrO<sub>2</sub></sub>) (рис. 4e) для ZrO<sub>2</sub>/Si-60 лежат выше линии балласта (балласт, добавляя

вес, не вносит вклад в  $V$  и  $S$ ). Однако, кривые  $\Delta S_{\text{ВЕТ}}/S_{\text{ВЕТ}}(C_{\text{ZrO}_2})$  для  $AZi$  серии образцов лежат ниже линии балласта при  $C_{\text{ZrO}_2} > 10\%$ . Это может быть связано с тремя причинами: (1) увеличение плотности  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  с увеличением  $C_{\text{ZrO}_2}$ ; (2) структурными изменениями в кремнеземной матрице вследствие гидротермальной обработки на стадии процесса гидролиза; и (3) изменениями в морфологии диоксида циркония, как самого, так и  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  в целом с увеличением  $C_{\text{ZrO}_2}$ . Например, упомянутое отличие в  $\Delta V_p/V_p(C_{\text{ZrO}_2})$  (рис. 4, *e*) обусловлено в большой мере изменением структуры пирогенной матрицы (рис. 4, *a*) в процессе гидратации-дегидратации (нагревания) по сравнению с матрицей силикагеля (рис. 4, *б*). Для обработанного пирогенного кремнезема распределение пор по размерам (РПР) показывает появление структурных мезопор при  $R \approx 10$  нм. Подобные структурные изменения наблюдались для пирогенных оксидов после гидротермальной обработки в мягких условиях (150-200 °С). Изменения в изотермах адсорбции-десорбции азота (рис. 3) показывают, что формы изотерм подобны для  $\text{ZrO}_2/\text{A-380}$  и силикагеля Si-100, что характеризуется РПР с максимумом при  $R \approx 10$  нм (рис. 4, *a*). Основной вклад в объем пор для обеих серий  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  образцов вносят мезопоры (табл. 1,  $V_p$ ,  $V_{\text{mes}}$ ). Однако образцы  $AZi$  на основе A-380 характеризуются большим вкладом микропор в удельную поверхность (табл. 1,  $S_{\text{ВЕТ}}$ ,  $S_{\text{mic}}$ ). Тенденции изменений фрактальной размерности  $D_{AJ}$  для серий  $AZi$  и  $SZi$  отличаются. В случае образцов диоксида циркония, нанесенного на пирогенный кремнезем, величина  $D_{AJ}$  уменьшается, а для  $\text{ZrO}_2/\text{Si-60}$  наблюдается противоположный эффект. Таким образом, существуют отличия в структуре диоксида циркония, нанесенного на разные матрицы. Кроме того, некоторые изменения в структуре пирогенного кремнезема с нанесенным диоксидом циркония могут изменять свойства конечных материалов более сильно, чем для цирконий-содержащих силикагелей.



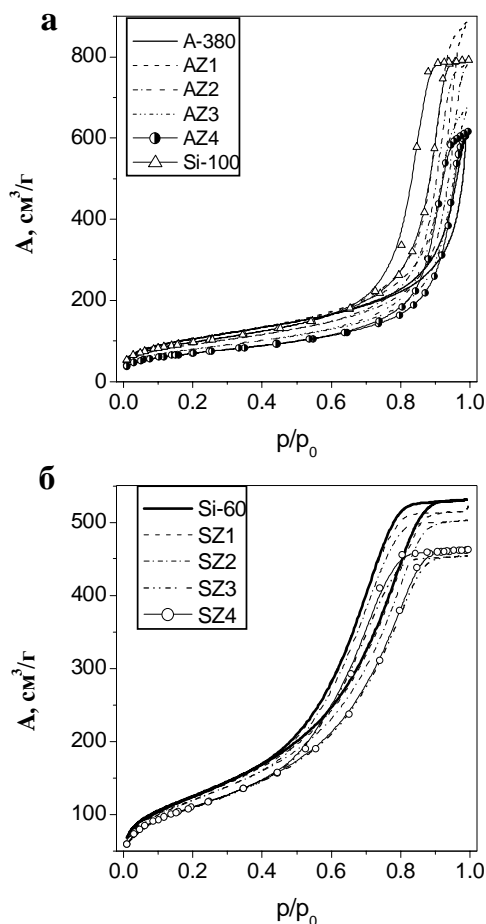
**Рис. 1.** Дифрактограммы кремнезёмов, модифицированных оксидом циркония:1-4 количество реакционных циклов при нанесении диоксида циркония; носители *a* – аэросил и *б* – силикагель.



**Рис. 2.** Дифрактограммы кремнезёмов, модифицированных оксидом циркония, после четырех реакционных циклов и прокаленных при разных температурах: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 900, 6 – 1000°C; а – аэросил и б – силикагель.

В ИК-спектрах интенсивность полос поглощения валентных О-Н колебаний поверхностных гидроксидов ( $\nu_{\text{OH}} = 3749 \text{ см}^{-1}$  для пирогенного кремнезёма и  $3743 \text{ см}^{-1}$  для силикагеля) уменьшается (рис. 5, 6) и появляются новые полосы, которые связаны с образованием Si-OZr связей (широкая полоса  $1000\text{-}900 \text{ см}^{-1}$ ) и Zr-O-Zr связей (широкая полоса  $750\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ ) [10]. В случае пирогенного кремнезёма интенсивность  $\nu_{\text{OH}}$  уменьшается приблизительно на 90% (рис. 5). В случае нанесения диоксида циркония на силикагель уменьшение интенсивности происходит в меньшей степени (рис. 6). Это может быть связано с отличиями в морфологии и вкладом фазы диоксида циркония, который образовался в порах и на внешней поверхности кремнезёмных частиц разных матриц. Доступность гидроксидов в порах силикагеля, частично заблокированных нанесённым диоксидом циркония, меньше, чем в случае пирогенного кремнезёма, так как последний не имеет реальных пор (зазоры между сферическими частицами, неплотно упакованными в агрегаты и агломераты, выполняют роль пор в пирогенном кремнезёме). Вторичные частицы пирогенного кремнезёма нестабильны, в отличие от частиц силикагеля. Однако изменения в ИК-спектрах в интервале  $1000\text{-}500 \text{ см}^{-1}$  подобны для обеих

матриц. Это возможно при условии близких значений удельной поверхности исходных кремнеземов и сходстве структуры первого слоя диоксида циркония, контактирующего с поверхностью кремнезема, так как и пирогенный кремнезем и силикагель состоят из первичных частичек близкого размера, но по-разному сросшихся во вторичных частицах. Связь  $\text{SiO-MCl}_n$  ( $M = \text{Al, Ti, V, Cr, Mo}$  и  $\text{W}$ ) гидролитически неустойчива и разрывается в присутствия паров воды с образованием гидратированной и сегрегированной металлоксидной фазы на поверхности кремнезема [7, 8, 11].

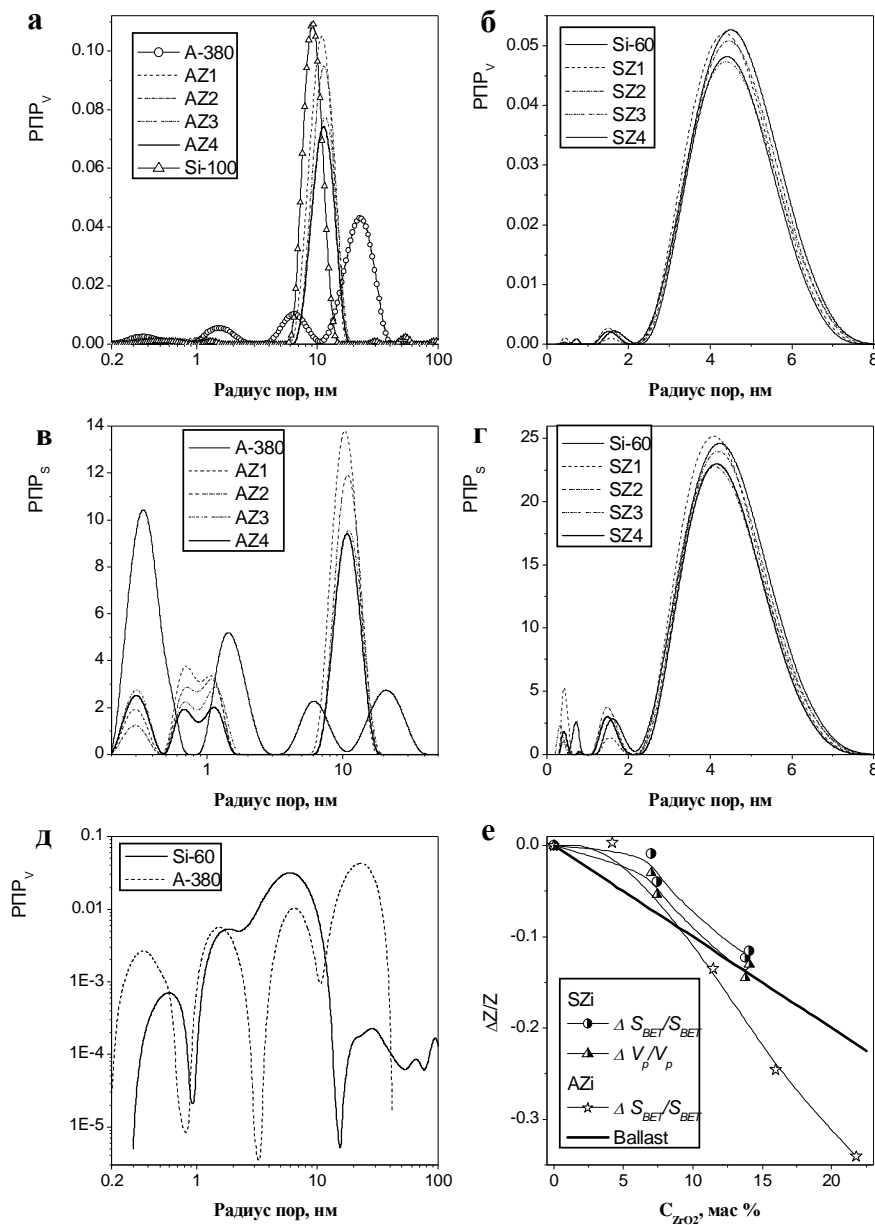


**Рис. 3.** Изотермы адсорбции-десорбции азота: *а* – аэросил А-380, цирконийсодержащий аэросил, полученный после 1-4 циклов нанесения, силикагель Si-100; *б* – силикагель Si-60, цирконийсодержащий силикагель, полученный после 1-4 циклов нанесения.

Однако после выдержки кремнезема с привитыми  $\text{ZrCl}_n$  группами в парах воды при комнатной температуре на протяжении 24 часов в ИК-спектрах не наблюдается полоса изолированных  $\equiv\text{SiO-H}$  групп, т. е. связь  $\text{SiO-Zr}$  стабильна в этих условиях. Более детальное исследование гидролитической стабильности связи  $\text{Si-O-ZrCl}_n$  было проведено для образца AZ1, обработанного парами воды при разных температурах (рис. 7). Как видно из ИК-спектров (рис. 7), интенсивность полос изолированных силанольных групп практически не изменяется в температурном интервале 200-400 °С ( $\text{SiO-Zr}$  связь гидролитически стабильна), но она увеличивается при 600 °С. Это обусловлено деструкцией связи  $\text{SiO-Zr}$  в температурном интервале 400-600 °С.

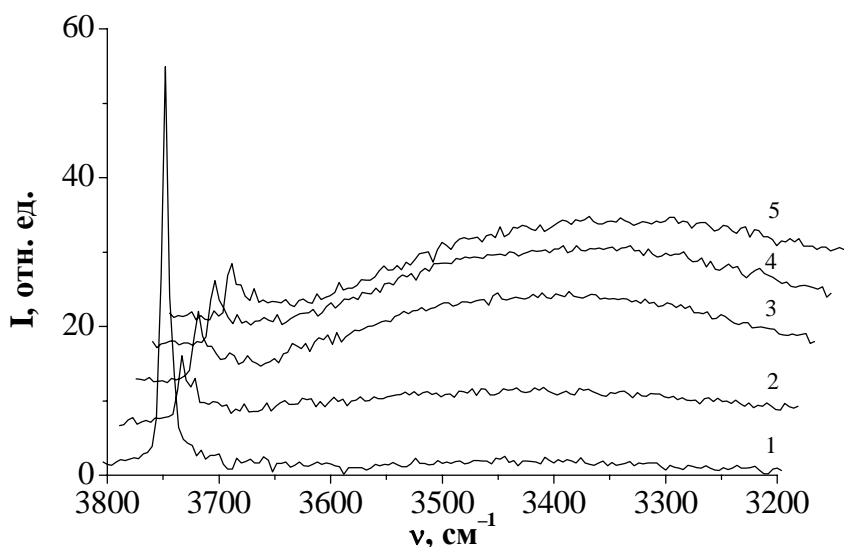
Квантово-химические расчеты (табл. 2) показывают, что экзотермический эффект реакции гидролиза связи  $\text{Zr-Cl}$  уменьшается с увеличением количества  $\text{OH}$  групп в  $\text{SiOZrCl}_{n-x-1}(\text{OH})_x$ . Однако энергия гидролиза связи  $\text{Si-O-Zr}$  увеличивается с увеличением количества  $\text{OH}$  групп. Отличия в длине связи и зарядах атомов могут коррелировать с вероятностью этих процессов, так длина  $\text{Si-OZr}$  связи увеличивается, а  $q_{\text{Zr}}$  возрастает с  $n_{\text{OH}}$  в  $-\text{Zr}(\text{OH})_n$ . Рассчитанные энергии реакции взаимодействия  $\text{ZrCl}_4$  с  $\text{SiOH}$  и гидролиза  $\text{Si-O-Zr}$  групп показывают, что первый процесс в отличие от второго может проходить

при низких температурах. Это и соответствует относительной стабильности Si-O-ZrCl<sub>x</sub> групп.

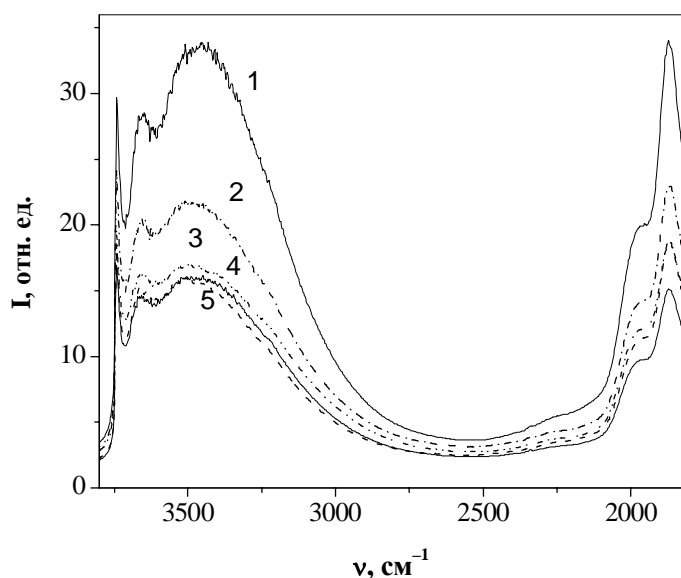


**Рис. 4.** Структурные характеристики цирконийсодержащих кремнеземов: *а* – распределение пор по размерам (РПР) относительно объема пор для силикагеля Si-100, аэросила А-380 и цирконийсодержащего аэросила после 1-4 циклов нанесения; *б* – РПР относительно объема пор для силикагеля Si-60 и цирконийсодержащего силикагеля после 1-4 циклов нанесения; *в* – РПР относительно удельной поверхности аэросила А-380 и цирконийсодержащего аэросила после 1-4 циклов нанесения; *г* – РПР относительно удельной поверхности для силикагеля Si-60 и цирконийсодержащего силикагеля после 1-4 циклов нанесения; *д* – РПР относительно объема пор для силикагеля Si-60 и аэросила А-380; *е* – зависимость относительного изменения ( $\Delta Z/Z$ ) удельной поверхности ( $S_{\text{БЕТ}}$ ) и объема пор ( $V_p$ ) от концентрации нанесенного циркония.





**Рис. 5.** ИК-спектры кремнезема: 1 – кремнезем, вакуумированный при 700 °С; 2 –  $\text{SiO}_2 + \text{ZrCl}_4$  (300 °С), 3 – после обработки парами воды на протяжении 1 мин, 4 – в парах воды 30 мин; 5 - в парах воды 24 ч.



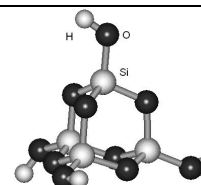
**Рис. 6.** ИК-спектры: 1 – силикагель Si-60, 2-5 – цирконийсодержащий силикагель после 1-4 циклов нанесения.

Исследование кислотных свойств (кислотные центры Бренстеда и Льюиса) образца с диоксидом циркония, нанесенного на пирогенный кремнезем (AZ1), было проведено с использованием пиридина (Py), как молекулы зонда. Новые полосы поглощения появляются в ИК-спектре AZ1 при  $1540 \text{ см}^{-1}$ , что связано с образованием иона  $\text{PyH}^+$  в процессе адсорбции на кислотных центрах Бренстеда. Следует отметить, что эта полоса не наблюдается во время адсорбции Py на исходном кремнеземе, а также Zn-, Sn- и V-содержащих кремнеземах. ИК-полосы при  $1447\text{-}1460 \text{ см}^{-1}$  отвечают Py, адсорбированному на кислотных центрах Льюиса и связанному водородными связями с поверхностными  $\equiv\text{SiO-H}$  группами, поэтому эти полосы трудно разделить. В целом, диоксид циркония, нанесенный на пирогенный кремнезем, демонстрирует значительно более сильные кислотные свойства по сравнению с исходным кремнеземом.

**Таблица 2.** Энергия возможных реакций при взаимодействии  $ZrCl_4$  с поверхностью кремнезема и последующем гидролизе.

Реакция	Энергия реакции (кДж/моль)
$\equiv SiOH + ZrCl_4 \rightarrow \equiv SiOZrCl_3 + HCl$	-63
$\equiv SiOZrCl_3 + H_2O \rightarrow \equiv SiOZrCl_2(OH) + HCl$	-26
$\equiv SiOZrCl_2(OH) + H_2O \rightarrow \equiv SiOZrCl(OH)_2 + HCl$	-9
$\equiv SiOZrCl(OH)_2 + H_2O \rightarrow \equiv SiOZr(OH)_3 + HCl$	+6
$\equiv SiOZrCl_3 + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + ZrCl_3(OH)$	+27
$\equiv SiOZrCl_2(OH) + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + ZrCl_2(OH)_2$	+34
$\equiv SiOZrCl(OH)_2 + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + ZrCl(OH)_3$	+43
$\equiv SiOZr(OH)_3 + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + Zr(OH)_4$	-1
$\equiv SiOZr(OH)_3 + ZrCl_4 \rightarrow \equiv SiOZr(OH)_2OZrCl_3$	-41
$\equiv SiOZr(OH)_2OZrCl_3 + 3H_2O \rightarrow \equiv SiOZr(OH)_2OZr(OH)_3$	+4
$\equiv SiOZr(OH)_2OZrCl_3 + H_2O \rightarrow \equiv SiOZr(OH)_3 + ZrCl_3(OH)$	+5
$\equiv SiOZr(OH)_2OZr(OH)_3 + H_2O \rightarrow \equiv SiOZr(OH)_3 + Zr(OH)_4$	+2

Кластер кремнезема, использованный для квантово-химических расчетов



## Выводы

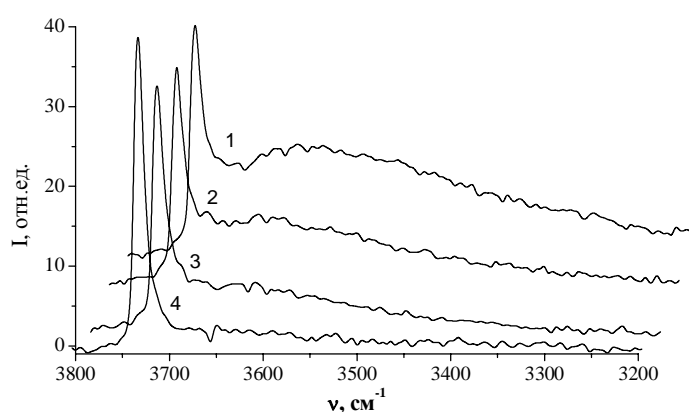
Связь SiO-Zr гидролитически стабильна и эффективно поддается гидролизу при температурах выше  $400^\circ C$ . Диоксид циркония, который образовался в результате последовательной модификации поверхности кремнезема (хемосорбция  $ZrCl_4$ , гидролиз, дегидратация-нагревание), имеет кристаллическую структуру, которая зависит от структуры матрицы и температуры прокаливания. В основном формируется кристаллическая тетрагональная фаза диоксида циркония. Средний размер кристаллитов  $ZrO_2$ , синтезированных на поверхности пирогенного кремнезема, увеличивается от 46 нм (один CVD цикл) до 109 нм (четыре CVD цикла) в направлении грани  $\{101\}$ , тогда как для матрицы силикагеля размеры кристаллитов остаются приблизительно одинаковыми. Это объясняется стерическими преградами для формирования больших кристаллитов в порах силикагеля. Пирогенный кремнезем стабилизирует тетрагональную решетку CVD- $ZrO_2$  (при нагревании до температуры  $1000^\circ C$ ) в большей степени, чем силикагель. Это влияние пирогенного кремнезема наблюдается при прокаливании до температуры  $1500^\circ C$ , при которой появляется моноклинная модификация. Содержание диоксида циркония, который образовался на поверхности пирогенного кремнезема, больше, чем на силикагеле при одинаковых условиях. В целом структурные характеристики CVD- $ZrO_2/A-380$  изменяются с увеличением числа реакционных циклов в большей мере, чем цирконий-содержащих силикагелей.

## Ацетилацетонат циркония

В работе использовали кремнезем марки А-300 (опытно-экспериментальный завод Института химии поверхности НАН Украины, г. Калуш) и ацетилацетонат циркония (Aldrich,  $>98\%$   $Zr(acac)_4$ ). Нанесение диоксида циркония на поверхность пирогенного кремнезема проводили двумя методами: жидкофазным – для модифицирования исполь-

зовали раствор ацетилацетоната циркония в четыреххлористом углеводе и методом газофазного химического осаждения (CVD).

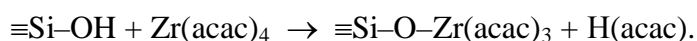
Жидкофазный метод синтеза образцов цирконийсодержащего кремнезема состоит в следующем. Для эксперимента использовали реактор, который состоял из стеклянной трехгорлой колбы, оснащенной пропеллерной мешалкой и обратным холодильником. В колбу помещали аэросил и 0,4 % раствор ацетилацетоната циркония в четыреххлористом углеводе. Реакцию проводили при температуре кипения растворителя на протяжении 1 ч при постоянном перемешивании. Полученный модифицированный кремнезем отфильтровывали с помощью фильтра Шотта и промывали двумя порциями  $\text{CCl}_4$  по 25 мл. После упаривания растворителя образец (в фарфоровой чашке) прокаливали в муфельной печи при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  на протяжении 1 ч. Эту последовательность операций повторяли от 1 до 4 раз, чтобы получить образцы кремнезема с разным содержанием диоксида циркония.



**Рис. 7.** ИК-спектры пирогенного кремнезема, модифицированного  $\text{ZrCl}_4$  и обработанного парами воды при разных температурах: 1 – 200, 2 – 300, 3 – 400, 4 – 600  $^\circ\text{C}$ .

Нанесение металлоксидной фазы на поверхность кремнезема также проводили в вакуумной установке (0,1 Па). Использовали прямоугольные таблетки  $27 \times 8$  мм массой 10-15 мг, спрессованные под давлением  $120\text{ кГ/см}^2$ . Таблетку закрепляли в кварцевый держатель и помещали в кварцевую кювета с флюоритовыми окнами, а в отросток кюветы – модификатор  $\text{Zr}(\text{acac})_4$ .

Реакцию между  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  и поверхностью высокодисперсного кремнезема А-300 проводили в вакууме при температуре возгонки модификатора ( $110\text{ }^\circ\text{C}$ ) и исследовали ее ход с использованием ИК-спектроскопии (рис. 8). В результате хемосорбции ацетилацетоната циркония полоса поглощения поверхностных силанольных групп при  $3750\text{ см}^{-1}$  полностью исчезает, и вместе с тем появляются полосы ( $1590$  и  $1530\text{ см}^{-1}$ ), характерные для ацетилацетонатной группы. Сопоставление результатов химического анализа на  $\text{ZrO}_2$  (2,4 %) и термогравиметрического анализа кремнезема с привитыми группами –  $\text{Zr}(\text{acac})_x$  показало, что хемосорбция  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  проходит с участием только одного лиганда по схеме:

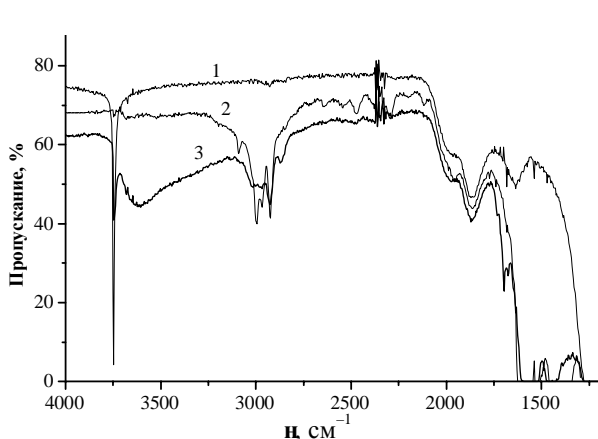


Такие привитые группы гидролитически устойчивы при комнатной температуре и лишь при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  происходит их частичный гидролиз с восстановлением  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  групп (рис. 8).

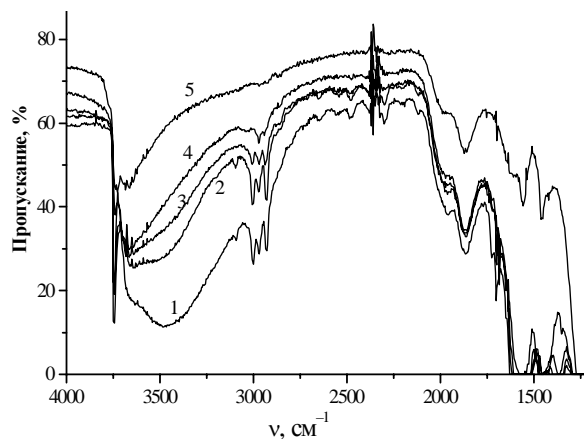
Исследование термической устойчивости привитых цирконийацетилацетонатных групп проводили при разных температурах и в разных средах. Из ИК-спектров модифицированного кремнезема (рис. 9 и 10) видно, что группы  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}(\text{acac})_3$  начинают разлагаться в вакууме при  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , а на воздухе – при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Их полная деструкция в ваку-

уме и на воздухе завершается при температуре 500 °С. На рис.11 представлены термограммы образца кремнезема, модифицированного  $Zr(acac)_4$ . Как видно из этого рисунка, общая потеря массы образца составляет 7,9 %. Анализируя кривую ДТГ, можно сделать вывод, что ацетилацетонатные лиганды начинают разлагаться при температуре 140 °С и завершается процесс деструкции при 500 °С.

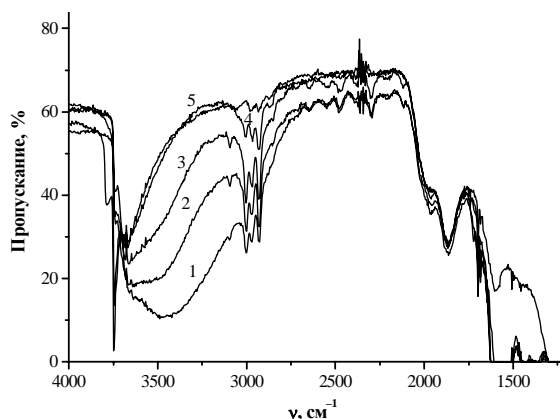
Исследование строения цирконийсодержащего кремнезема методом рентгенофазового анализа показало, что на поверхности кремнезема образуется в незначительном количестве тетрагональная модификация  $ZrO_2$ , тогда как основная часть диоксида циркония находится в рентгеноаморфном состоянии (рис. 12). Размеры кристаллитов цирконийоксидной фазы на поверхности кремнезема определяли по уширению наиболее интенсивной линии в рентгенограмме  $2\theta = 30,25$  от плоскости  $\{101\}$  по уравнению Шеррера [14].



**Рис. 8.** ИК-спектры: 1 – кремнезем, вакуумированный при 700 °С; 2 –  $SiO_2 + Zr(acac)_4$  (110 °С), 3 – после обработки парами воды (300 °С).



**Рис. 9.** ИК-спектры кремнезема с привитыми  $-Zr(acac)_3$  группами и прокаленного на воздухе при разных температурах: 1 - 20, 2 - 150, 3 - 200, 4 - 250 и 5 - 400 °С.



**Рис. 10.** ИК-спектры кремнезема с привитыми  $-Zr(acac)_3$  группами, вакуумированного при разных температурах: 1-20, 2 – 100, 3 – 150, 4 – 250 и 5 – 400 °С.

Концентрацию нанесенного на поверхность кремнезема диоксида циркония регулировали последовательными процессами хемосорбции  $Zr(acac)_4$  и окисления привитых  $-Zr(acac)_3$  групп. Количество циклов варьировали от 1 до 4, при этом концентрация  $ZrO_2$  увеличивается от 2,4 до 16,5%, удельная поверхности уменьшается с 290 до 230  $m^2/g$ , а размер кристаллитов остается приблизительно одинаковым 19-23 нм (табл. 3).

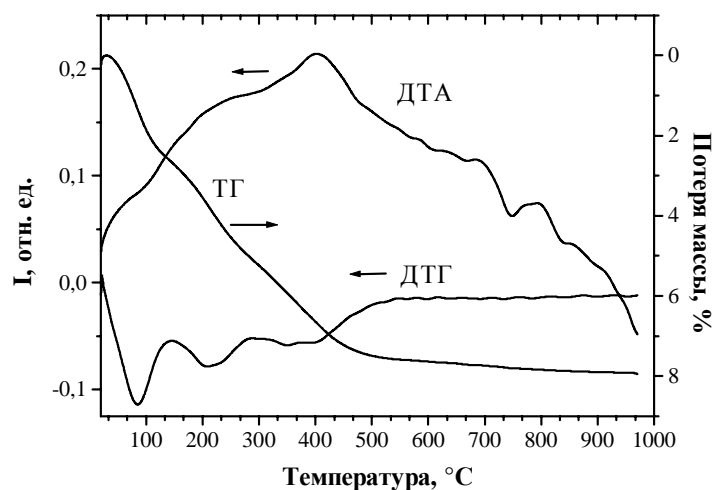


Рис. 11. Термограмма образца кремнезема, модифицированного ацетилацетонатом циркония.

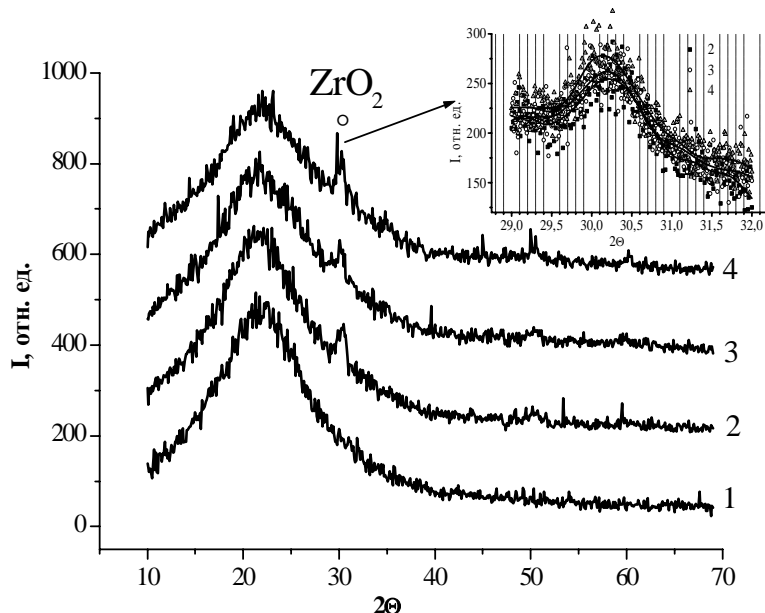


Рис. 12. Дифрактограммы цирконийсодержащих кремнезёмов. 1-4 количество слоев  $ZrO_2$ .

Таблица 3. Характеристики кремнезема, модифицированного оксидом циркония.

Количество циклов нанесения	Концентрация $ZrO_2$ , % мас.	Удельная поверхность, $m^2/g$	Размеры кристаллитов $ZrO_2$ , нм
1	2,4	290	—
2	5,4	270	19
3	10,2	250	23
4	16,5	230	21

## Выводы

Ацетилацетонат циркония реагирует с  $\equiv Si-OH$  группами поверхности кремнезема с образованием привитых  $-Zr(асас)_3$  групп. Степень замещения при температуре возгонки  $Zr(асас)_4$  составляет 100%. Связь  $Si-O-Zr$  – гидролитически устойчива и поддается

деструкции в парах воды при температуре выше 300°C. Привитая -Zr(асас)<sub>3</sub> группа начинает разлагаться при 150 и 200°C в вакууме и на воздухе, соответственно. Предложенный метод позволяет синтезировать наночастицы диоксида циркония размером ~20 нм на поверхности кремнезема.

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии” (проект 83/05-Н) и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект Ф10/41-2005).

## Литература

1. Неймарк И.Э., Чуйко А.А., Слиякова И.Б. Олефинокремнеземы, как адсорбенты и активные наполнители полимеров // Высокомолек. соединения – 1961. – Т. 3, № 5. – С.711-715.
2. Тертых В.А., Павлов В.В., Чуйко А.А., Казаков К.П. Химические перегруппировки в поверхностном слое дисперсных кремнеземов// Адсорбция и адсорбенты – 1976. – Вып. 4. – С.62-69.
3. Голуб А.А., Скопенко В.В., Чуйко А.А., Трачевский В.В. // Укр. хим. журн. – 1978. – Т. 44, № 3 – С.237-239.
4. Technical bulletin pigments. Basic characteristics of Aerosil. Degussa, 1997. - N11.
5. Борисенко Н.В., Гоменюк А.А., Мутовкин П.А., Миколайчук В.В., Исаров А.В., Чуйко А.А. Изучение реакций химического газофазного осаждения хлоридов и оксохлоридов элементов V и VI групп на поверхности дисперсного кремнезема// Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А.Чуйко. - Киев: УкрИНТЭИ, 2001. - Т. 1, Ч. 2. - С.327-368.
6. Vansant E.F., Van Der Voort P., and Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface// Studies in Surface Science and Catalysis. - V. 93. - Elsevier. Amsterdam – Tokyo, 1995. – 556 p.
7. Kytokivi A. and Haukka S. Reaction of HMDS, TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub> and AlCl<sub>3</sub> with silica as interpreted from low-frequency diffuse reflectance infrared spectra // J. Phys. Chem. B. - 1997. - V. 101. - P.10365-10372.
8. Kytokivi A., Lakomaa E.L. and Root A. Controlled formation of ZrO<sub>2</sub> in the reaction of ZrCl<sub>4</sub> vapor with porous silica and γ-alumina surfaces // Langmuir. - 1996. - V. 12. - P.4395-4403.
9. Борисенко М.В., Байбородін О.М., Дяченко А.Г., Сулим І.Я. Хемосорбція чотирьоххлористого цирконію на поверхні пірогенного кремнезему// Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. - № 10. - С.23-27.
10. Borysenko M.V., Gun'ko V.M., Dyachenko A.G., Sulim I.Y., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Ryzkowski J. CVD-zirconia on fumed silica and silica gel // Appl. Surface Sci. – 2005. - V. 242. - P.1-12.
11. Dang Z., Anderson B.G., Amenomiya Y. and Morrow B.A. Silica-supported zirconia. 1. Characterization by infrared spectroscopy, temperature-programmed desorption, and X-ray diffraction // J. Phys. Chem. - 1995. - V. 99. - P.14437-14443.
12. JCPDS Database, International Center for Diffraction Data, PA, 2001, PDF 79-1769.
13. Gun'ko V. M., Zarko V.I., Turov V.V., et al. CVD-Titania on fumed silica substrate // J. Colloid. Interface Sci. – 1998. – V. 198. – P.141-156.
14. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. - С.145-153.