

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ ЦИРКОНИЯ И ЦЕРИЯ

И.Я. Сулим¹, Н.В. Борисенко¹, В.А. Тиньков^{2,3}, Л.И. Борисенко¹

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины
бульв. Академика Вернадского, 36, 03680, Киев-142

³Представительство Токио Бэки СиАйЭс ЛТД
бульв. Академика Вернадского, 36, оф. 239, 03680, Киев-142

Методами рентгеноструктурного анализа, ИК-Фурье спектроскопии, дифференциального термического анализа и сканирующей электронной микроскопии изучены особенности структуры и физико-химические свойства синтезированных $ZrO_2 - CeO_2/SiO_2$ наноконкомпозитов. Показано, что одновременное модифицирование поверхности кремнезема $Zr(acac)_4$ и $Ce(acac)_3$ с последующим прокаливанием до $550^\circ C$ приводит к образованию рентгеноаморфных оксидов ZrO_2 и CeO_2 . Установлено, что с повышением температуры прокаливания наноконкомпозитов происходит увеличение размера кристаллитов $xZrO_2 \cdot yCeO_2$ от 4 до 23 нм.

Введение

Дисперсные смешанные оксиды $ZrO_2 - CeO_2$, нанесенные на поверхность носителя, интенсивно изучаются в течении многих лет в основном с целью каталитического использования: в частности, для избирательного окисления CO в обогащенных водородом смесях [1], при синтезе диметилкарбонатов из метанола и CO_2 , направленной конверсии метана в синтез-газ, дегидратации спиртов [2]. В качестве носителя часто используется высокодисперсный кремнезем, обладающий химической и термической стойкостью, а также высокой удельной поверхностью, что приводит к увеличению дисперсности и каталитической активности оксидов. Кроме того, формирование наноразмерных частиц оксидов циркония и церия в матрице SiO_2 обусловлено наличием реакционных силанольных групп, а также структурой пирогенного кремнезема, глобулы которого выступают в качестве пространственных преград для роста образующихся наночастиц оксидов [3, 4].

Цель представленной работы – получение и исследование свойств наноконкомпозитов на основе кремнезема, модифицированного оксидами циркония и церия.

Экспериментальная часть

В работе использовали высокодисперсный пирогенный кремнезем марки Биосил (КОЭЗ ИХП им. А.А. Чуйко НАН Украины) с удельной поверхностью $290 \text{ м}^2/\text{г}$, ацетилацетонат циркония $Zr(acac)_4$ (Aldrich, >98%), ацетилацетонат церия (III) гидрат $Ce(acac)_3 \cdot H_2O$ (Sigma-Aldrich).

Образцы $ZrO_2 - CeO_2/SiO_2$ (ZrCeSi1-4) (табл. 1) были получены жидкофазным методом. Модифицирование кремнезема проводили в стеклянном двугорлом реакторе с механической мешалкой и обратным холодильником. В реактор помещали навеску SiO_2 5 г (предварительно прокаленную при $550^\circ C$ для удаления адсорбированной воды и

органических примесей) и порции растворов $Zr(acac)_4$ и $Ce(acac)_3$ в CCl_4 . Реакцию ацетилацетонатов циркония и церия с силанольными группами SiO_2 проводили при температуре кипения растворителя ($76\text{ }^\circ\text{C}$) 1 ч при постоянном перемешивании. CCl_4 удаляли в вакуумном ротационном испарителе, а полученный образец модифицированного кремнезема прокаливали при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Содержание диоксида циркония в нанокompозитах варьировали от 2 до 20 % масс., тогда как концентрация CeO_2 была постоянной (5 % масс.).

Таблица 1. Физико-химические характеристики кремнезёмов, модифицированных диоксидом циркония и церия, и термообработанных при $550\text{ }^\circ\text{C}$

Образец	$C_z (ZrO_2)$ % масс.	$C_c (CeO_2)$ % масс.	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$
SiO_2	0	0	290
ZrCeSi1	2	5	287
ZrCeSi2	5	5	283
ZrCeSi3	10	5	282
ZrCeSi4	20	5	279

Рентгенограммы записывали на дифрактометре ДРОН - 3М при комнатной температуре в диапазоне углов 2Θ от 10 до 70 градусов. Использовали CuK_α - излучение и никелевый фильтр. Средний размер кристаллитов $xZrO_2 \cdot yCeO_2$ рассчитывали с помощью уравнения Шеррера [5].

Удельную поверхность ($S_{уд}$) полученных образцов измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона [6].

Спектры диффузного отражения в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ регистрировали с помощью спектрометра с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet Nexus FT-IR (соотношение образец: $KBr = 1 : 9$).

Термические исследования выполняли в температурном интервале $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, используя Derivatograph Q-1500 D фирмы MOM (Венгрия), с компьютерной регистрацией данных. Скорость нагрева образца составляла $10\text{ }^\circ\text{C}$ в минуту. Одновременно регистрировали кривые ДТА, ТГ и ДТГ.

Электронномикроскопические исследования нанокompозитов проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-6490LV (JEOL, Япония), который оснащен энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 для химического анализа. Локальность химического анализа составляла $\approx 0,7\text{ мкм}$. Образцы фиксировали в держателе с помощью углеродсодержащей липкой ленты. Дополнительное электропроводящее покрытие не использовали.

Результаты и их обсуждение

Одновременное модифицирование кремнезема $Zr(acac)_4$ и $Ce(acac)_3$ сопровождается взаимодействием с поверхностными силанольными группами, что отображается в ИК-спектрах как уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний связей $SiO-H$ (3748 см^{-1}) (рис. 1, а). При этом появляются полосы поглощения в области $2900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (C-H) и $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (C=O и C=C), которые относятся к колебаниям связей ацетилацетонатных поверхностных групп. В ИК-спектрах образцов ZrCeSi3-4 (рис. 1, а) поглощение при 3748 см^{-1} отсутствует, что свидетельствует о том, что все силанольные группы принимают участие во взаимодействии с $Zr(acac)_4$ и $Ce(acac)_3$. Известно, что образование связей $Si-O-M$ (M –

металл) на поверхности кремнезема, характеризуется появлением полос поглощения в области $930\text{--}980\text{ см}^{-1}$ [7]. Такие полосы присутствуют в ИК-спектрах кремнезёмов, модифицированных $\text{Zr}(\text{acac})_4$ и $\text{Ce}(\text{acac})_3$ (рис. 1, а). Но достоверно отнести их к связям Si–O–M не удалось, потому что в этой области также наблюдаются и полосы, характерные для исходных ацетилацетонатов циркония и церия. В результате термообработки образцов на воздухе с целью формирования оксидных фаз циркония и церия происходит практически полное восстановление полос поглощения при 3748 см^{-1} к исходной величине (рис. 1, б), то есть связь Si–O–M не образовалась или разрушилась.

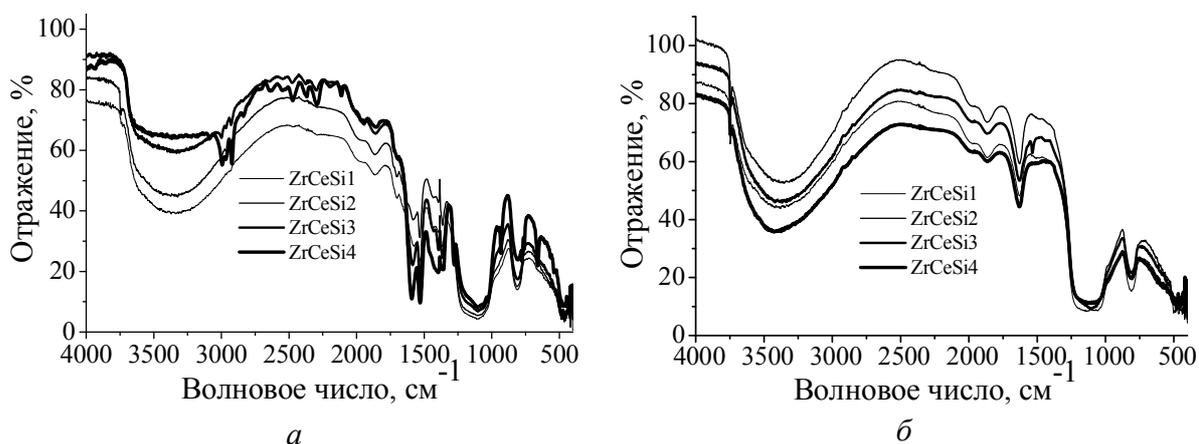


Рис. 1. ИК-спектры диффузного отражения: а) образцов кремнезема, модифицированных $\text{Zr}(\text{acac})_4$ и $\text{Ce}(\text{acac})_3$; б) цирконийцерийсодержащих кремнезёмов, прокаленных при 550 °C .

Данные термического анализа и термогравиметрии образцов кремнезема, модифицированного $\text{Zr}(\text{acac})_4$ и $\text{Ce}(\text{acac})_3$, приведены на рис. 2. Для всех образцов деструкция ацетилацетонатных лигандов на поверхности высокодисперсного кремнезема сопровождается экзотермическими эффектами в температурном интервале $140\text{--}500\text{ °C}$ (кривые ДТА 1–4), интенсивность которых зависит только от содержания ацетилацетоната циркония, так как концентрация $\text{Ce}(\text{acac})_3$ была постоянной.

С увеличением содержания $\text{Zr}(\text{acac})_4$ в образцах наблюдается рост потерь массы в температурном интервале $140\text{--}500\text{ °C}$ (рис. 2; кривые ТГ 1–4). Кроме того, судя по кривым ДТГ 1–4, имеется несколько стадий термического разложения углеводородного окружения атомов циркония и церия, в которых происходит разрушение привитых ацетилацетонатных групп, адсорбированных ацетилацетонатов и удаление летучих углеродных компонентов.

В результате химических преобразований модифицирующих соединений с участием высокоразвитой поверхности кремнезёмной матрицы при нагревании в поверхностном слое формируются наночастицы новых оксидных соединений.

На рис. 3 приведены дифрактограммы нанокомпозитов ZrCeSi1-4 , прокаленных на воздухе при различных температурах. Образцы, прокаленные при 550 °C , рентгеноаморфные, и только для ZrCeSi4 (20 % масс. ZrO_2) (рис. 3, з) наблюдаются уширенные пики, которые можно отнести к $t\text{-ZrO}_{1.97}$ (PDF-ICDD 81-1547) или $t\text{-Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{O}_2$ (PDF-ICDD 82-1398) фазе. При росте температуры прокаливания нанокомпозитов регистрируется увеличение интенсивностей пиков на дифрактограммах, кроме того, они становятся более узкими (рис. 3), что указывает на увеличение степени кристалличности оксидов $x\text{ZrO}_2 \cdot y\text{CeO}_2$.

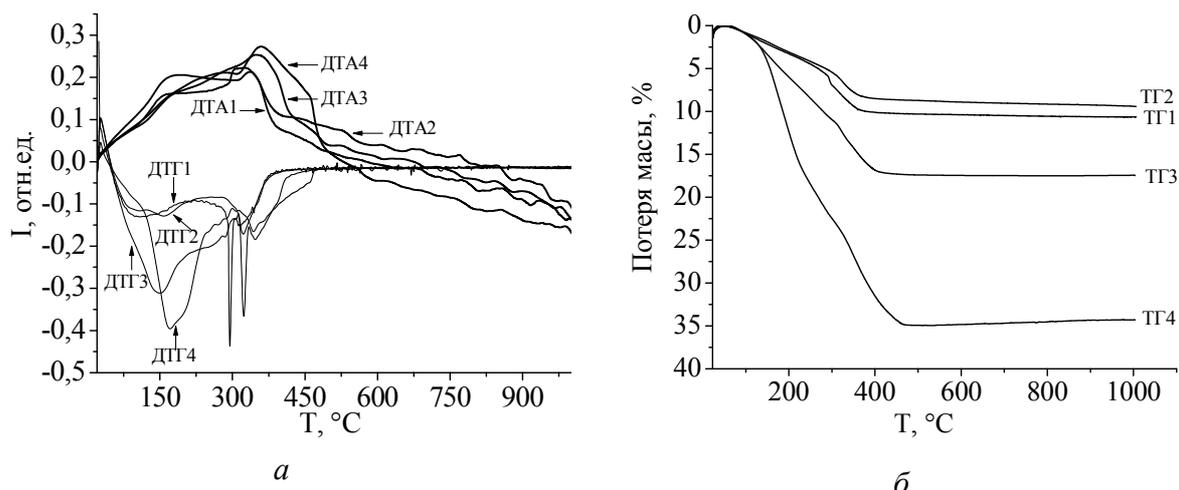


Рис. 2. Кривые ДТА, ДТГ (а) и ТГ (б) для образцов $ZrCeSi_1$ (1); $ZrCeSi_2$ (2); $ZrCeSi_3$ (3); $ZrCeSi_4$ (4).

В предыдущих работах нами показано, что прокаливание нанокompозитов ZrO_2/SiO_2 [8] и CeO_2/SiO_2 [9] выше температуры $550\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к появлению в дифрактограммах пиков, характерных для $t\text{-}ZrO_2$ (PDF-ICDD 79-1769) и $c\text{-}CeO_2$ (PDF-ICDD 75-0076). В данном случае для системы $ZrO_2 - CeO_2/SiO_2$ эти фазы не наблюдаются. Поэтому можно предположить формирование твердых растворов переменного состава упомянутых оксидов. Исключением является образец $ZrCeSi_1$ (рис. 3, а), в котором преобладает диоксид церия (5 % масс.) (мольное соотношение $ZrO_2 : CeO_2 = 0,56 : 1$). В рентгенограммах этого образца наблюдается $c\text{-}CeO_2$ фаза. Но нельзя также исключить возможность образования твердого раствора $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ (PDF-ICDD 28-0271), так как рефлексы в дифрактограммах двух последних соединений (согласно PDF-ICDD) практически полностью совпадают.

С увеличением содержания диоксида циркония в нанокompозитах $ZrCeSi_1\text{--}4$ происходят изменения фазового состава твердых растворов $xZrO_2 \cdot yCeO_2$. Так, в образцах $ZrCeSi_3\text{--}4$ идентифицирована фаза $t\text{-}Zr_{0,88}Ce_{0,12}O_2$ (PDF-ICDD 82-1398), однако возможно и образование $t\text{-}Zr_{0,97}$ (PDF-ICDD 81-1547) фазы (рис. 3, в, г).

Размеры кристаллитов фазы $xZrO_2 \cdot yCeO_2$, определяемые по уширению наиболее интенсивного пика в рентгенограммах от плоскости $\{101\}$ по уравнению Шеррера, возрастают от 4 до 23 нм (табл. 2).

Таблица 2. Размеры кристаллитов $xZrO_2 \cdot yCeO_2$ (нм) в нанокompозитах, прокаленных при $550\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$

Образец	$D_{xZrO_2 \cdot yCeO_2}$, нм				
	550 °C	800 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
$ZrCeSi_1$	а	а	4	5	23
$ZrCeSi_2$	а	а	2	6	5
$ZrCeSi_3$	а	5	4	6	18
$ZrCeSi_4$	4	5	6	11	23

а) – рентгеноаморфный.

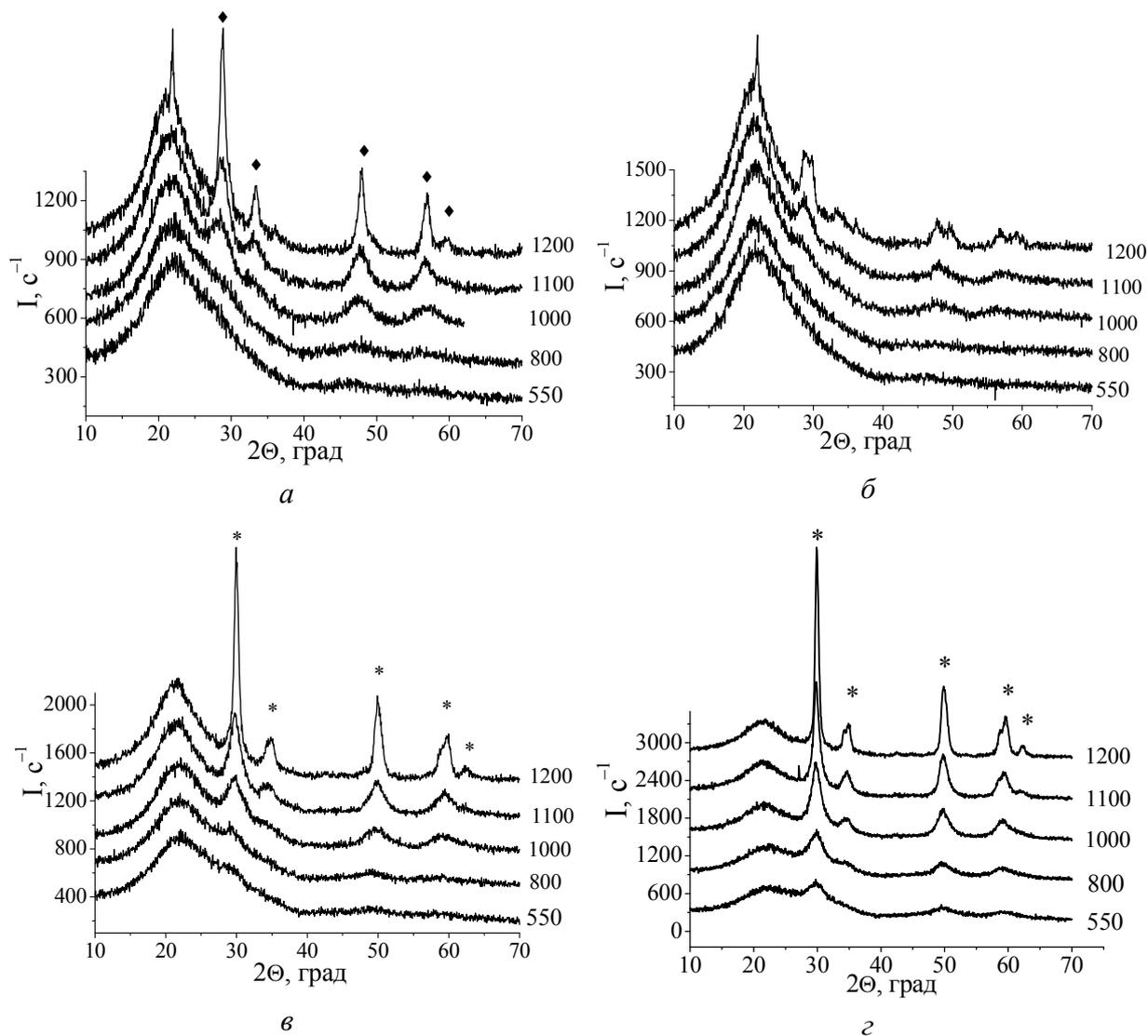


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $ZrCeSi1$ (*a*), $ZrCeSi2$ (*б*), $ZrCeSi3$ (*в*), $ZrCeSi4$ (*г*), прокаленных на воздухе при 550 – 1200 °С (◆ – CeO_2 или $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$; * – $ZrO_{1,97}$ или $Zr_{0,88}Ce_{0,12}O_2$).

Была также изучена зависимость удельной поверхности исходного кремнезема и композитов $ZrCeSi$ от температуры прокаливания (рис. 4). Резкое уменьшение $S_{уд}$ образцов, содержащих металлоксидную фазу, наблюдается при более высоких температурах, нежели для SiO_2 , что указывает на повышение термической стойкости таких композитов на 150–200 °С. При увеличении температуры до 1200 °С наблюдаем уменьшение удельной поверхности ($S_{уд} = 1\text{--}2$ м²/г, рис. 4) для образцов $ZrCeSi$, то есть происходит спекание кремнезема и образование более крупных наночастиц $xZrO_2 \cdot yCeO_2$ с размерами 10–23 нм.

На рис. 5 представлены микрофотографии образцов нанокompозитов $ZrCeSi$ 1 (*a, в*) и $ZrCeSi4$ (*б, г*), прокаленных при различных температурах. Как видим, на снимках образцов, прокаленных при температуре 550 °С (рис. 5, *a, б*), наблюдается прежде всего аморфная структура, тогда как, в прокаленных при 1200 °С (рис. 5, *в, г*), присутствуют значительно большие структурные агломераты, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

В электронных снимках образцов, как с минимальным, так и максимальным содержанием диоксида циркония, наблюдаются светлые и темные участки (рис. 6), что указывает на неравномерность распределения ZrO_2 и CeO_2 на поверхности кремнезема. С помощью рентгеноспектрального анализа определен химический состав образцов $ZrCeSi1$ и $ZrCeSi4$ в светлых и темных участках (табл. 3, рис. 6 и 7). Как видно из табл. 3, массовое содержание оксидов циркония и церия в этих участках отличается незначительно. Поэтому можно предположить, что представленный метод синтеза приемлем для получения наночастиц $xZrO_2 \cdot yCeO_2$ равномерно распределенных в матрице кремнезема.

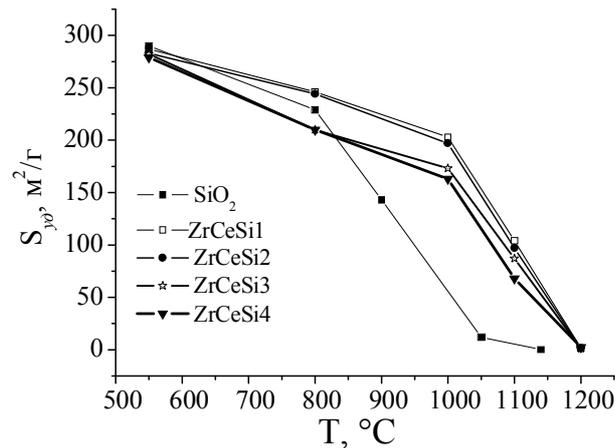


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$) композитов $ZrCeSi$ от температуры.

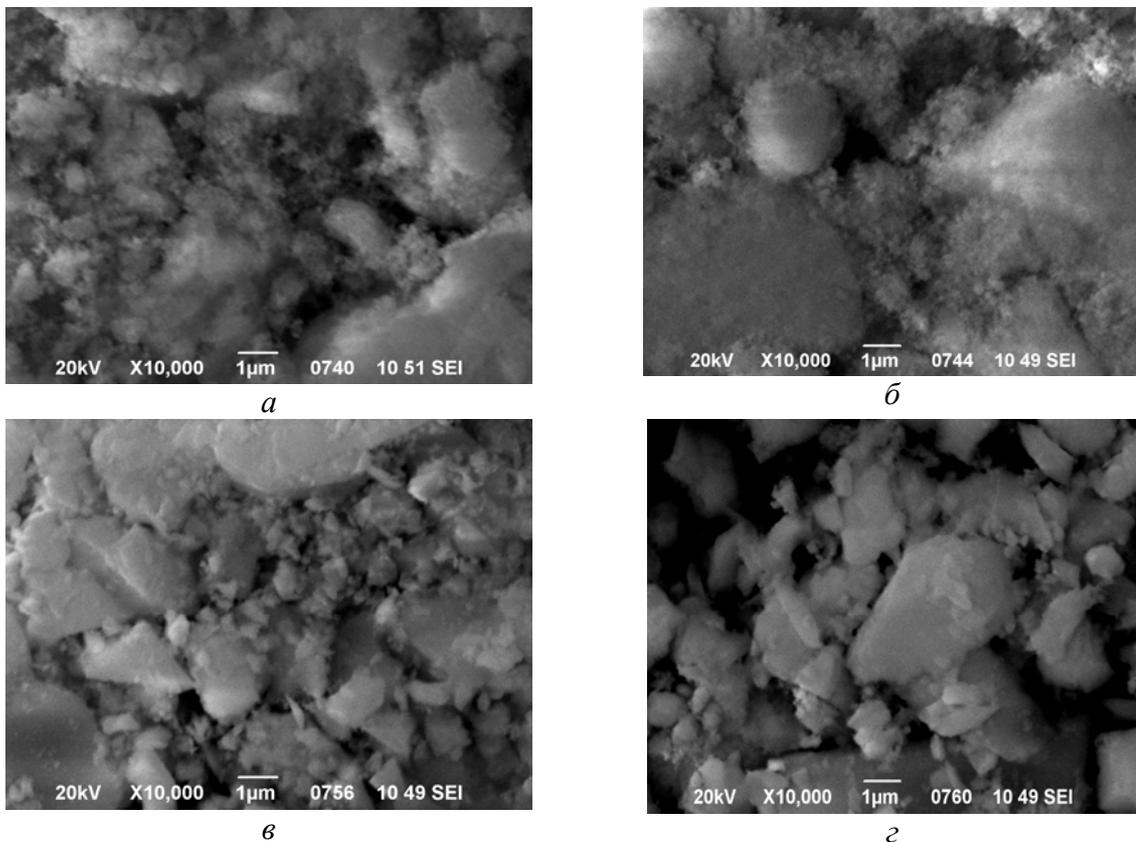


Рис. 5. Микрофотографии композитов $ZrCeSi1$ (а, в) и $ZrCeSi4$ (б, г), прокаленных при 550 °C (а, б) и 1200 °C (в, г), записанные в режиме вторичных электронов.

Таблица 3. Массовое содержание (%) оксидов циркония и церия в нанокompозитах, прокаленных при 550 – 1200 °С, определенное с помощью рентгеноспектрального анализа

Образец	C_{ZrO_2} , масс. %				C_{CeO_2} масс. %			
	550	800	1000	1200	550	800	1000	1200
* ZrCeSi1	2,07	1,88	2,59	1,67	4,56	4,51	6,58	7,28
**	0,87	2,17	2,02	2,01	5,41	4,65	4,84	8,11
* ZrCeSi4	19,19	19,37	19,14	23,4	2,97	2,53	3,42	5,65
**	18,33	17,91	17,87	16,47	3,37	3,66	2,88	8,3

* – светлые участки и ** – темные участки на микрофотографиях СЭМ.

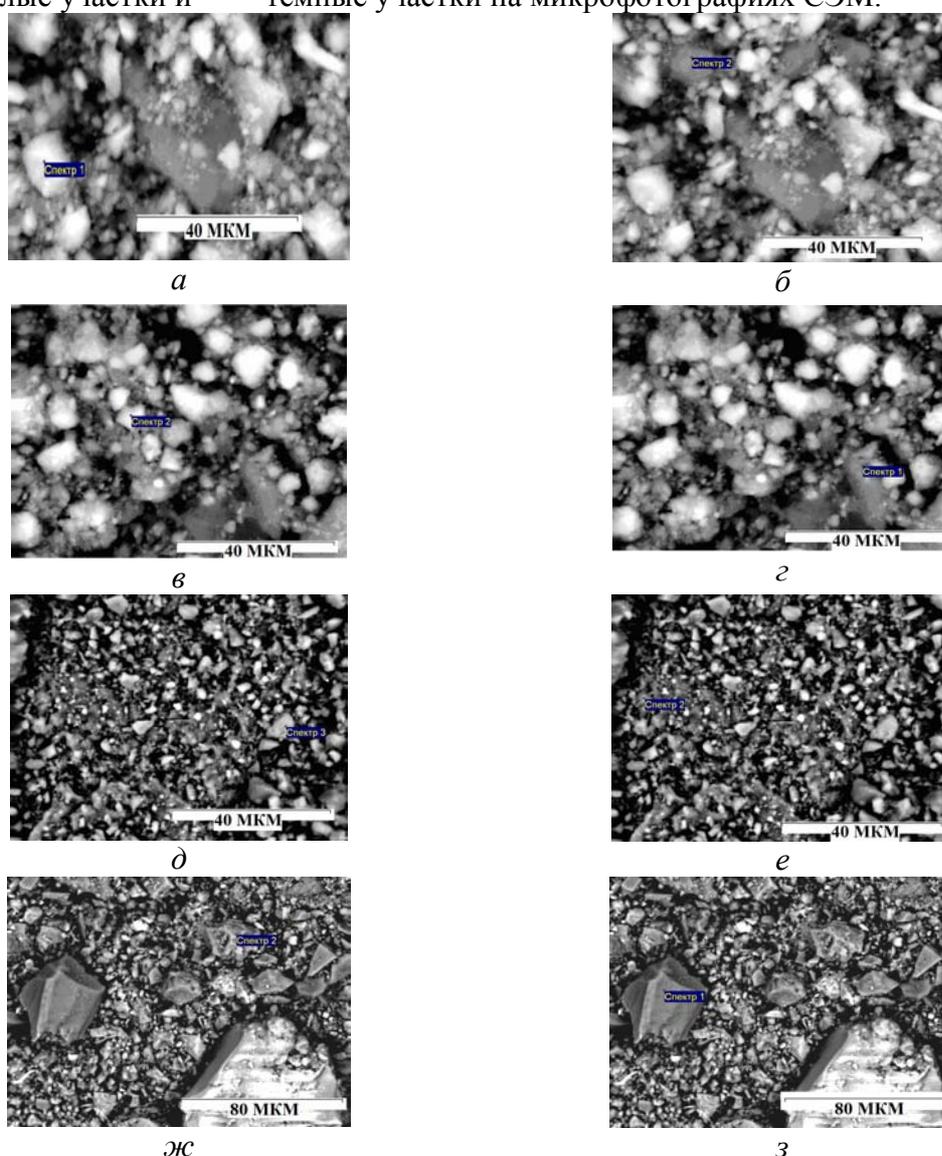


Рис. 6. Микрофотографии композитов ZrCeSi1 (а, б, д, е) и ZrCeSi4 (в, г, ж, з), прокаленных при 550 °С (а, б, в, г) и 1200 °С (д, е, ж, з), записанные в режиме вторичных электронов.

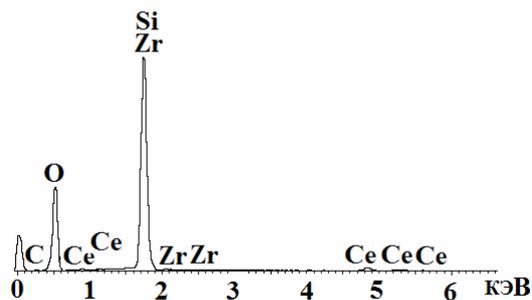


Рис. 7. Пример спектра рентгеновского характеристического излучения цирконийцерийсодержащего кремнезема $ZrCeSi_1$, прокаленного при $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Выводы

Одновременное модифицирование поверхности кремнезема ацетилацетонатами $Zr(асac)_4$ и $Ce(асac)_3$ с последующим прокаливанием до $550\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию рентгеноаморфных оксидов ZrO_2 и CeO_2 . Только при $C_{ZrO_2} = 20\text{ \%}$ масс. композиты $ZrCeSi$ содержат также и наночастицы твердого раствора $t-Zr_{0,88}Ce_{0,12}O_2$ размером 4 нм. Повышение температуры прокаливания композитов приводит к спеканию кремнезема и агломерации $xZrO_2 \cdot yCeO_2$, при этом размер кристаллитов увеличивается до 23 нм.

Литература

1. Дизайн эффективного медь-церий циркониевого катализатора для избирательного окисления CO в обогащенных водородом смесях / П.Е. Стрижак, Г.Р. Космамбетова, Э.М. Мороз, А.В. Гуральский, Р.И. Гуляев, В.П. Пахарукова, А.И. Боронин, В.И. Гриценко // Химия, физика и технология поверхности – 2008. – № 14. – С. 264–274.
2. Silica supported ceria and ceria-zirconia nanocomposite oxides for selective dehydration of 4-methylpentan-2-ol / В. М.Reddy, G. Thrimurthulu, P. Saikia, P. Bharali // J. of Mol. Catal. A: – 2007. – V. 275. – P. 167–173.
3. Наукові основи синтезу наноструктурованих склокерамічних систем золь-гель методом з використанням модифікованих пірогенних кремнеземів / М.В. Борисенко, В.М. Богатирьов, В.М. Гунько, І.Я. Сулим, М.В. Гаєва, О.І. Оранська // Пріоритети наукової співпраці ДФФД і БРФФД: Матеріали спільних конкурс. проектів Держ. фонду фундамент. дослід. і Білоруського фонду фундамент. досліджень (“ДФФД–БРФФД – 2005”) – К.: ДІА, 2007. – С. 274–289.
4. Beecroft L.I., Ober C.K. Nanocomposite materials for optical application // Chem. Mater. – 1997. – V. 9. – P. 1302–1317.
5. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – С. 145-153.
6. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973. – 448 с.
7. Kytokivi A., Haukka S. Reactions of HMDS, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, and $AlCl_3$ with silica as interpreted from low-frequency diffuse reflectance infrared spectra // J. Phys. Chem. B – 1997. – V. 101, № 49. – P. 10365–10372.
8. Сулим И.Я., Борисенко Н.В., Гунько В.М. Влияние морфологии кремнеземной матрицы на формирование наноразмерного диоксида циркония // Химия, физика и технология поверхности – 2008. – № 14. – С. 391–397.
9. Кулик К.С., Борисенко Н.В. Синтез и свойства нанокompозитов CeO_2/SiO_2 // Химия, физика и технология поверхности – 2009. – № 15. – С. 303–310.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES ON THE BASIS OF HIGHLY DISPERSED SILICA, MODIFIED WITH ZIRCONIA AND CERIA

I.Ya. Sulim¹, M.V. Borysenko¹, V.A. Tinkov^{2,3}, L.I. Borysenko¹

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Street, 03164 Kyiv, Ukraine*

²*G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 36 Vernadsky Blvd, 03142 Kiev, Ukraine*

³*Representative office Tokyo Boeki CIS LTD, 36 Vernadsky Blvd., of. 239, 03142 Kiev, Ukraine*

The structure peculiarity and physicochemical properties of synthesized ZrO_2 - CeO_2/SiO_2 nanocomposites were studied using XRD, IR-FOURIER spectroscopy, differential thermal analysis and SEM-EDS. It was shown, that the simultaneous modifying of a silica surface with $Zr(acac)_4$ and $Ce(acac)_3$ and the subsequent calcination up to 550 °C leads to formation roentgenamorphous ZrO_2 and CeO_2 oxides. Growth of the size of $xZrO_2 \cdot yCeO_2$ crystallites from 4 up to 23 nm was found with increasing of calcination temperature of nanocomposites.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО ОКСИДАМИ ЦИРКОНІЮ ТА ЦЕРІЮ

І.Я. Сулим¹, М.В. Борисенко¹, В.О. Тіньков^{2,3}, Л.І. Борисенко¹

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Київ-164*

²*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України
бульв. Академіка Вернадського, 36, 03680, Київ-142*

³*Представництво Токіо Боекі СіАйЕс ЛТД, бульв. Академіка Вернадського, 36, оф. 239
03680, Київ-142*

Методами рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-Фур'є спектроскопії, диференціального термічного аналізу та скануючої електронної мікроскопії досліджені особливості структури та фізико-хімічні властивості одержаних $ZrO_2 - CeO_2/SiO_2$ нанокмпозитів. Показано, що одночасне модифікування поверхні кремнезему $Zr(acac)_4$ і $Ce(acac)_3$ та подальше прожарювання до 550 °C приводить до утворення рентгеноаморфних оксидів ZrO_2 та CeO_2 . Встановлено, що із зростанням температури прожарювання нанокмпозитів відбувається збільшення розміру кристалітів $xZrO_2 \cdot yCeO_2$ від 4 до 23 нм.