

Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук и  
Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

*На правах рукописи*

**Губанова Надежда Николаевна**

**Золь-гель синтез и физико-химическое исследование пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, легированного платиной и палладием**

02.00.04 – физическая химия  
02.00.01 – неорганическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,  
Шилова Ольга Алексеевна

доктор химических наук, член-корреспондент РАН  
Иванов Владимир Константинович

Санкт-Петербург – 2019

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛКОКСИДОВ КРЕМНИЯ И МЕТАЛЛОВ С ЛИГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ) .....	15
1.1. Методы синтеза материалов на основе $ZrO_2$ и $SiO_2$ . Достоинства и недостатки.....	15
1.2. Особенности золь-гель синтеза материалов и покрытий на основе алкоксидов кремния и циркония .....	19
1.2.1. Монолитные материалы, полученные по золь-гель технологии на основе аморфного диоксида циркония.....	23
1.2.2. Тонкие кремнеземные пленки, полученные по золь-гель технологии.....	26
1.3. Использование в золь-гель синтезе неорганических соединений в качестве легирующих добавок .....	26
1.4. Важнейшие приемы золь-гель технологии: ультразвуковая обработка и режимы термообработки .....	27
1.5. Применение материалов на основе диоксида циркония и силикатных покрытий, содержащих легирующие добавки .....	30
Заключение по главе 1 .....	31
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ (МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА) .....	32
2.1. Золь-гель синтез гелей на основе диоксида циркония с использованием в качестве прекурсора пропилата циркония (IV).....	32
2.1.1. Золь-гель синтез порошков на основе диоксида циркония с использованием в качестве прекурсора пропилата циркония (IV).....	33
2.1.2. Получение стеклообразных гелей «циркониевых стекол».....	34
2.1.3. Получение аэрогелей на основе $ZrO_2$ золь-гель методом.....	39
2.2. Синтез кремнезелей, содержащих соединения платины и палладия.....	43
2.2.1. Формирование силикатных покрытий, содержащих соединения платины и палладия ...	45
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ .....	46
3.1. Феноменологические наблюдения .....	46
3.1.1. Контроль процесса гелеобразования.....	46
3.1.2. Контроль состояния поверхности покрытий .....	46
3.2. Микроскопия .....	46
3.2.1. Оптическая микроскопия .....	46
3.2.2. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) .....	46
3.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).....	47
3.2.4. Атомно-силовая микроскопия (АСМ).....	47
3.3. Термический анализ.....	47

3.4. Спектроскопия.....	48
3.4.1. Спектроскопия.....	48
3.4.2. Рамановская спектроскопия.....	48
3.4.3. Метод спектрофотометрии.....	48
3.4.4. Методы рентгеновской спектроскопии поглощения, EXAFS (спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения) и XANES (около пороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения).....	49
3.5. Рентгенофазовый и рентгенографический анализ.....	49
3.6. Метод низкотемпературной адсорбции газов.....	50
3.7. Спектральная эллипсометрия.....	50
3.8. Томография.....	51
3.9. Методы малоуглового рассеяния.....	51
3.9.1. Метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов (УМУРН).....	51
3.9.2. Метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР).....	53
3.9.3. Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в скользящей геометрии (GISAXS).....	53
3.10. Метод рефлектометрии рентгеновского излучения.....	53
3.11. Метод спектрометрии RBS (метод Резерфордского обратного рассеяния).....	54
3.12. Метод циклической вольтамперометрии.....	54
Заключение по главе 3.....	55
<b>ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ, СТРОЕНИЕМ И СВОЙСТВАМИ КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ЗОЛЕЙ ПРОПОКСИДА ЦИРКОНИЯ.....</b>	<b>57</b>
4.1. Влияние условий синтеза на процесс формирования золь в растворе и получения сухих гелей.....	57
4.2. Состояние поверхности ксерогелей на основе $ZrO_2$ .....	57
4.3. Зависимость мезоструктуры ксерогелей от pH раствора.....	58
4.4. Зависимость мезоструктуры ксерогелей от ультразвукового воздействия.....	60
Заключение по главе 4.....	64
<b>ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ, СТРОЕНИЕМ И СВОЙСТВАМИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ГЕЛЕЙ («ЦИРКОНИЕВЫХ СТЕКОЛ»), ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ПРОПОКСИДА ЦИРКОНИЯ.....</b>	<b>65</b>
5.1. Влияние условий синтеза на процесс формирования и свойства стеклообразных гелей на основе $ZrO_2$ .....	65
5.2. Исследование влияния условий синтеза на характеристики пористой структуры «циркониевых стекол».....	70
5.3. Исследование особенностей мезоструктуры «циркониевых стекол» методами МУРН, УМУРН и МУРР.....	74

5.4. Исследование фазового состава «циркониевых стекол».....	82
5.5. Исследование локальной структуры «циркониевых стекол» методами EXAFS и XANES....	85
5.6. Определение элементного состава «циркониевых стекол» .....	87
5.7. Оптические характеристики монолитных «циркониевых стекол» .....	88
Заключение по главе 5 .....	93
<b>ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ, СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ .....</b>	<b>95</b>
6.1. Влияние условий золь-гель синтеза на мезоструктуру и фазовый состав аэрогелей .....	95
6.2. Эволюция пористости и фазового состава аэрогелей в процессе термообработки.....	102
Заклучение по главе 6 .....	108
<b>ГЛАВА 7. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ .....</b>	<b>110</b>
7.1. Исследование влияния длительности созревания и концентрации легирующих добавок соединений платины и палладия на морфологию поверхности и пористость кремнеземных пленок, допированных Pt и Pd .....	110
7.1.1. Платиносодержащие кремнеземные пленки .....	110
7.1.2. Палладий и платина-палладий- содержащие кремнеземные пленки.....	116
7.2. Исследование влияния длительности созревания золя, концентрации легирующих добавок соединений платины и палладия и ТЭОСа на толщину силикатных пленок. Особенности распределения легирующих соединений платины и палладия по толщине силикатных пленок.....	119
7.2.1. Седиментационная устойчивость и пленкообразующие свойства кремнезольей, допированных соединениями платины и палладия .....	119
7.2.2. Толщинный профиль платино- и палладий содержащих кремнеземных пленок .....	120
7.3. Фазовый состав платино- и палладийсодержащих ксерогелей и пленок .....	127
7.3.1. Фазовый состав допантов и размер наночастиц платины в кремнеземной матрице.....	127
7.3.2. Фазовый состав допантов и размер наночастиц палладия в кремнеземной матрице.....	130
7.3.3. Фазовый состав допантов и размер наночастиц в композитах, полученных из кремнезольей, содержащих одновременно соединения платины и палладия.....	131
7.3.4. Зависимость размера образующихся кристаллитов наночастиц Pt/Pd в кремнеземной матрице от способа ее формирования и количества прекурсора ТЕОС в исходном золе. Особенности структуры кристаллитов Pt/Pd, распределенных в кремнеземной матрице.....	135
7.4. Анализ химических процессов, происходящих при гелеобразовании и пленкообразовании в кремнезольях, содержащих соединения платины и палладия.....	140
7.4.1. Исследование влияния соединений платины на процессы структурообразования и пленкообразования в кремнезольях на основе ТЭОС .....	140
7.4.2. Исследование влияния одновременного присутствия в кремнезолье соединений платины и палладия на процессы структурообразования и пленкообразования .....	141
7.5. Применение силикатных пленок, легированных платиной и палладием, в качестве каталитических слоев в устройствах электронной техники и энергетики .....	145

Заключение по главе 7 .....	149
ВЫВОДЫ.....	151
Перечень сокращений.....	154
Список использованной литературы.....	155
Приложение 1. Результаты термического анализа образцов с одновременным анализом состава отходящих газов для ксерогелей Zr_K_2, Zr_K_5 и Zr_K_8_УЗ. ....	174
Приложение 2. Результаты термического анализа образца с одновременным анализом состава отходящих газов для «циркониевого стекла» Zr_C_N_1V(iPrOH)-0,25V(H <sub>2</sub> O)-лед .....	177

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Аморфные пористые наноструктурированные материалы обладают значительной удельной площадью поверхности, вследствие чего находят применение в целом ряде областей науки и техники в качестве носителей лекарств, в составе катализаторов и сорбентов и др. Это обуславливает значительный интерес как к разработке методов синтеза таких материалов, так и к исследованию их структуры и свойств.

Среди аморфных пористых материалов следует особо выделить аэрогели – материалы, характеризующиеся фрактальной многоуровневой наноструктурой, благодаря чему они обладают прекрасными адсорбирующими свойствами и могут быть использованы в качестве носителей катализаторов, а также как «контейнеры» для доставки лекарств и биологически активных веществ. Значительный интерес представляет использование низкотемпературного золь-гель синтеза аэрогелей диоксида циркония, позволяющего получать материалы с контролируемой структурой и физико-химическими свойствами поверхности. Необходимо особо подчеркнуть, что диоксид циркония разрешен для применения в медицине.

Известно, что традиционными методами стекло на основе оксида циркония получить невозможно. В то же время, стекловидные пленки диоксида циркония успешно применяются в оптике в качестве просветляющих покрытий. Информация об объемных стеклообразных материалах на основе диоксида циркония практически отсутствует. В связи с этим, значительный научный интерес представляла задача получения с использованием золь-гель технологии стеклообразных монолитных материалов на основе диоксида циркония и исследования их характеристик.

Другим материалом, традиционно получаемым по золь-гель технологии, являются тонкие кремнеземные пленки, успешно используемые в микроэлектронике, в том числе в качестве каталитических слоев для металлооксидных газовых сенсоров. В связи с истощением энергетических ресурсов Земли актуальна проблема ресурсосбережения и развития альтернативной энергетики, в частности, создания низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов. В таких устройствах платина в наноразмерном состоянии традиционно используется в качестве катализатора. Однако она характеризуется высокой стоимостью, к тому же ее запасы на Земле существенно ограничены. Поэтому решение задачи уменьшения содержания Pt в катализаторах без потери их эффективности является одной из актуальных задач прикладной химии.

Перспективным способом уменьшения содержания Pt может быть заключение ее в носитель – пористую кремнеземную матрицу, которая будет предотвращать агрегацию наночастиц. Повышению каталитической активности способствует одновременное использование Pt и Pd. Представляло интерес получить золь-гель методом Pt/Pd композиты и оценить возможность их использования в водородно-воздушных топливных элементах в качестве каталитических слоев.

**Целью** диссертационной работы явилась разработка физико-химических основ направленного золь-гель синтеза объемных и тонкопленочных пористых материалов на основе диоксидов циркония и кремния, изучение химического состава, структуры и свойств полученных ксерогелей, аэрогелей и монолитных высушенных гелей из диоксида циркония («циркониевых стекол») и тонких кремнеземных пленок, модифицированных наночастицами платины и палладия.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез золь-гелей на основе диоксида циркония, устойчивых к седиментации, пригодных для получения однородных по структуре аэрогелей и «циркониевых стекол».
2. Синтез кинетически и седиментационно устойчивых пленкообразующих кремнезоль-гелей на основе гидролизованного в кислой среде тетраэтоксисилана, допированных соединениями платины и палладия.
3. Синтез ксерогелей на основе гидратированного  $ZrO_2$ , комплексный анализ влияния условий синтеза (ультразвуковое воздействие, pH среды) на их структуру и свойства.
4. Исследование фазового состава, пространственной структуры и свойств аэрогелей на основе диоксида циркония в зависимости от природы органического растворителя и условий сверхкритической сушки, установление взаимосвязи состав – структура – свойства полученных пористых материалов.
5. Исследование химического и фазового состава, пространственной структуры и оптических характеристик стеклообразных золь-гель материалов на основе диоксида циркония («циркониевых стекол») в зависимости от природы и соотношения исходных реагентов, условий проведения синтеза и установление взаимосвязи состав – структура – свойства полученных материалов.
6. Получение и исследование физико-химических свойств, фазового и химического состава, морфологии поверхности, концентрационного распределения допантов в тонких кремнеземных пленках, легированных наночастицами платины и палладия; установление корреляционных связей между условиями золь-гель синтеза, структурой, составом и каталитической активностью пленок.

### Научная новизна работы состоит в следующем:

В результате сверхкритической сушки гелей, полученных гидролизом пропоксида циркония, в различных флюидах (этаноле, гексафторизопропанол, диэтиловом эфире, метил-трет-бутиловом эфире, ацетоне) синтезированы монолитные аэрогели на основе гидратированного диоксида циркония, характеризующиеся удельной площадью поверхности от 200 до 520 м<sup>2</sup>/г. Показано, что сверхкритическая сушка в этаноле позволяет получить материал, содержащий кристаллический ZrO<sub>2</sub> (тетрагональная модификация) с размером кристаллитов ~6 нм.

При гидролизе пропоксида циркония в присутствии азотной и уксусной кислот с последующей длительной (4 месяца) сушкой при температурах от 50 до 150°C получены монолитные оптически прозрачные (коэффициент оптического преломления  $D \sim 2.2-2.7$ , коэффициент оптического пропускания  $T$  до 0.9 в диапазоне длин волн электромагнитного излучения 200-350 нм) и не содержащие микродефектов ксерогели на основе гидратированного диоксида циркония («циркониевые стекла»). Установлены условия синтеза монолитных ксерогелей, характеризующихся наибольшей оптической прозрачностью. Установлено, что монолитные ксерогели на основе гидратированного диоксида циркония характеризуются удельной площадью поверхности до 240 м<sup>2</sup>/г.

С использованием методов малоуглового и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения охарактеризована мезоструктура монолитных стеклообразных ксерогелей на основе индивидуального гидратированного диоксида циркония. Показано, что данные материалы характеризуются наличием трехуровневой иерархической организацией структуры. Первый уровень представлен частицами с гладкой поверхностью размером 0.6-0.7 нм, которые формируют частицы второго уровня – массово-фрактальные или объемно-фрактальные кластеры размером около 20-40 нм, которые в свою очередь формируют агрегаты размером 1.6-2.2 мкм с диффузной поверхностью.

Установлено, что гидролиз пропоксида циркония в диапазоне рН от 5 до 11 в условиях ультразвукового воздействия может приводить к формированию гидратированного диоксида циркония, характеризующегося фрактальной размерностью поверхности 2.9-3.0. Полученные порошки гидратированного диоксида циркония характеризуются удельной площадью поверхности ~240 м<sup>2</sup>/г, размером индивидуальных частиц (определенным с использованием методов малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучения) ~5 нм.



Впервые показано, что в процессе гидролиза тетраэтоксисилана, содержащего  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и/или  $\text{PdCl}_2$ , в кислой среде и старения получаемых при этом пленкообразующих кремнезольей, происходит образование различных аквахлоро-, аквагидроксохлоро- и гидроксохлорокомплексов Pt(IV) и Pd(II) с последующим формированием наночастиц соответствующих металлов.

Впервые экспериментально установлено, что кремнезоли, полученные гидролизом тетраэтоксисилана (1–3 об.% ТЭОС) в кислых средах и модифицированные соединениями платины (на 1 моль Pt от 1 до 15 моль  $\text{SiO}_2$ ), характеризуются седиментационной и кинетической устойчивостью, сохраняя подвижность и пленкообразующие свойства в течение длительного времени (6 лет и более).

Впервые с использованием комплекса взаимодополняющих методов в широком диапазоне масштабов (от 1 нм до 1 мкм) охарактеризована структура тонких (до 30 нм) пленок на основе кремнезольей с высоким содержанием платины (до 1 моль Pt на 2.5 моль  $\text{SiO}_2$ ). Указанные материалы представляют собой кремнеземную матрицу, в которой равномерно, на расстоянии 35–50 нм, распределены наночастицы платины размером 4–5 нм. Впервые обнаружено, что даже для чрезвычайно тонких кремнеземных пленок с высоким содержанием платины характерен градиент изменения ее концентрации: увеличение содержания от границы подложки к поверхности пленки.

Впервые установлено, что в кремнеземных пленках, полученных из кремнезольей на основе тетраэтоксисилана, гидролизованного в присутствии одновременно двух легирующих соединений,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{PdCl}_2$ , образуются биметаллические наночастицы сплава Pt/Pd.

### **Теоретическая значимость**

Результаты проведенного исследования дополняют фундаментальные знания о взаимосвязи между условиями золь-гель синтеза материалов на основе аморфного  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , допированного наночастицами Pt/Pd, их строением и свойствами, помогают расширить знание о процессах, происходящих при золь-гель синтезе, вносят существенный вклад в развитие современной физической и неорганической химии.

### **Практическая значимость**

Разработан способ золь-гель синтеза новых материалов – высокопористых фрактально-организованных аэрогелей на основе аморфного  $\text{ZrO}_2$ , которые перспективны

для применения как в медицине в качестве носителей лекарственных средств, так и в альтернативной энергетике в качестве катализаторов и носителей катализаторов. Для применения в альтернативной энергетике по золь-гель технологии получены тонкие кремнеземные пленки, допированные биметаллическими наночастицами Pt/Pd, которые апробированы в качестве каталитических слоев водородно-воздушного топливного элемента. Разработан золь-гель метод получения принципиально новых материалов – монолитных прозрачных гелей, так называемых «циркониевых стекол», перспективных для использования в оптике.

**Методология и методы исследования.** Получение ксерогелей, монолитных гелей «циркониевых стекол» и аэрогелей на основе аморфного диоксида циркония и кремнеземных пленок, допированных наночастицами платины и палладия, осуществлялось с помощью золь-гель метода; гели высушивались при нормальных или в сверхкритических условиях, дополнительно подвергались термическому воздействию; кремнеземные пленки ‘spin-on-glass’ формировались с помощью метода ‘spin-coating’ (нанесение на вращающуюся подложку). Термическое разложение ксерогелей, аэрогелей, монолитных сухих гелей «циркониевых» стекол на основе  $ZrO_2$  было изучено с помощью совмещенного ДСК/ТГА/ДТА термического анализа. Исследование поровой структуры проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота (с использованием модели Брюнауэра-Эммета-Теллера). Микро- и мезоструктура ксерогелей и монолитных сухих гелей на основе  $ZrO_2$  исследовалась методами ультрамалоуглового и малоуглового рассеяния нейтронов и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Кристаллическая структура или ее отсутствие всех образцов были определены с помощью рентгенофазового анализа. Образцы были изучены посредством растровой и просвечивающей электронной микроскопии; исследование микрорельефа поверхностей пленок осуществлялось с помощью атомно-силовой микроскопии. С использованием метода спектрофотометрии в УФ и видимой области определяли состав зольей. Оптические характеристики «циркониевых стекол» определяли методом спектрофотометрии и спектральной эллисометрии. Упорядоченность микроструктуры «циркониевых стекол» была определена методами EXAFS (спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения) и XANES (околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения). Толщину кремнеземных пленок оценивали с помощью метода рефлектометрии рентгеновского излучения, а градиент распределения допантов Pt/Pd по толщине – методом спектрометрии RBS (резерфордского обратного рассеяния). Исследование каталитической активности кремнезольей, содержащих платину и палладий,

и композитов на их основе проводили с помощью метода циклической вольтамперометрии.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Получены новые фундаментальные данные о мезоструктуре, показателям пористости и фазовому составу ксерогелей на основе гидратированного диоксида циркония, получаемых золь-гель методом в различных условиях (рН среды, ультразвуковое воздействие).

2. На основе пропоксида циркония (IV) синтезированы седиментационно устойчивые золи, из которых получены частично закристаллизованные аэрогели с высокой удельной площадью поверхности в диапазоне 200-520 м<sup>2</sup>/г. При термообработке от 400 до 600°С происходит практически полная кристаллизация аэрогелей ZrO<sub>2</sub>, при этом соотношение фаз t-ZrO<sub>2</sub> и m-ZrO<sub>2</sub> меняется в зависимости от температуры и структуры аэрогеля.

3. Исходя из пропоксида циркония (IV) синтезированы седиментационно устойчивые золи, из которых при оптимизированных условиях гелирования и сушки получены монолитные гели («циркониевые стекла»), отличающиеся трехуровневой фрактальной организацией структуры, высокими значениями коэффициента оптического пропускания света и коэффициента оптического преломления, и сохраняющие аморфную структуру вплоть до 400-450°С.

4. Определены оптимальные условия синтеза для получения кинетически и седиментационно устойчивых золь на основе ТЭОС, допированных одновременно соединениями платины и палладия. Найдено оптимальное соотношение допантов, солей платины и палладия, для получения покрытий с высокой каталитической активностью.

5. Высокая каталитическая активность кремнеземных пленок, допированных платиной и палладием, обеспечивается равномерным распределением по поверхности пленки наночастиц Pt/Pd размером 5-6 нм, отвечающих составу твердого раствора с молярным соотношением Pt к Pd равным 1:1.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается их воспроизводимостью, всесторонним анализом с применением взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования, обсуждением полученных результатов на российских и международных научных мероприятиях, публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах.

**Работа выполнялась** в лаборатории неорганического синтеза ИХС РАН под руководством д.х.н. проф. О.А. Шиловой и в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН под руководством д.х.н. чл.-корр. РАН В.К. Иванова. Исследование было поддержано грантами РФФИ № 12-03-31627 мол\_а, № 16-02-00987 а, № 17-03-01201 а; именной стипендией ИХС РАН имени акад. Я.Б. Данилевича за цикл работ по теме «Нанокompозитный материал электродов ТЭ на основе кремнеземной матрицы, допированной наночастицами Pt» (2015 г.); премией конкурса научных работ ПИЯФ НИЦ КИ в области физики конденсированного состояния «Структура пористых стекол на основе диоксида циркония и аэрогели на основе аморфного диоксида циркония» (2015 г.); премией конкурса научных работ ПИЯФ НИЦ КИ в области прикладных исследований «Исследование состава и структуры кремнеземных пленок, содержащих биметаллические наночастицы Pt/Pd, для перспективных каталитических покрытий» (2019 г.). Часть работ и ряд исследований были выполнены в НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ. Аэрогели  $ZrO_2$  были получены в ИФАВ РАН под руководством д.х.н., проф. С.А. Лермонтова.

**Личный вклад автора.** Автором был выполнен обзор литературы по теме исследования, совместно с научными руководителями сформулированы цели и задачи, проведено планирование эксперимента. Автором были синтезированы все образцы материалов, ксерогелей и аэрогелей на основе  $ZrO_2$ , «циркониевых стекол», получены кремнеземные покрытия, допированные наночастицами Pt/Pd. С помощью современных методов исследования определены структура и свойства полученных материалов. Автор обобщал и интерпретировал результаты в большинстве исследований, обрабатывал экспериментальные данные, формулировал выводы и готовил материал к публикации.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы были представлены на 33 российских и международных научных конференциях в ряде устных и стендовых докладов, а именно: XXI совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Москва, 2010); XLV Школа ПИЯФ РАН по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2011); IV Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2011 (Москва, 2011); VIII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов» (Москва, 2011); The 5th European Conference on Neutron Scattering (Прага, 2011); XXII Международное совещание и Международная молодежная конференция «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного

состояния» (Гатчина, 2012); III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы» (Россия - Украина – Беларусь, 2012); Вторая Конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Севастополь, 2012); XVII International Sol-Gel Conference (Мадрид, 2013); III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2013); Конференция «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2013); XLVIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2014); Совещание и молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (Санкт-Петербург, 2014); XXII Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2014); I Конференция молодых ученых и специалистов ПИЯФ (Гатчина, 2014); III Совещание по малоугловому рассеянию нейтронов «МУРомец – 2015» (Гатчина, 2015); Международный научный форум «Дни науки. Новые материалы» (Санкт-Петербург, 2015); Региональная конференция – научная школа молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» (Санкт-Петербург, 2015); Симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (Санкт-Петербург, 2015); L Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2016); Научная конференция «Неорганическая химия — фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 2016); Четвёртая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», «Золь-гель-2016» (Ереван, 2016); Первый Российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016); LI Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2017); Международная конференция «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2017); Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, 2017); Пятая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» - «Золь-гель 2018» (Санкт-Петербург, 2017); Конференция по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах (РНИКС-2018) (Санкт-Петербург, 2018); Конференция профессорско-преподавательского состава СПбГЭТУ «ЛЭТИ» (Санкт-Петербург, 2019); LIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2019); European Conference on Neutron Scattering (ECNS 2019) (Санкт-

Петербург, 2019); The 20<sup>th</sup> International Sol-Gel Conference (Санкт-Петербург, 2019); XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург, 2019).

По теме диссертации автором опубликовано 12 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, тезисы 33 докладов на научных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа включает в себя: введение, обзор литературы (глава 1), описание экспериментальных методов исследования и методик золь-гель синтеза материалов (глава 2), описание методов исследования материалов (глава 3), обсуждение основных результатов работы (главы 4-7), выводы, перечень сокращений, список цитируемой литературы, включающий 222 наименования, 2 приложения. Общий объем работы составляет 178 страниц печатного текста, в том числе 72 рисунка и 28 таблиц.

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛКОКСИДОВ КРЕМНИЯ И МЕТАЛЛОВ С ЛИГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

## 1.1. Методы синтеза материалов на основе $ZrO_2$ и $SiO_2$ . Достоинства и недостатки

Существующие методы получения материалов на основе  $ZrO_2$  и  $SiO_2$  можно разделить на две основные группы: методы высокотемпературного синтеза и методы «мокрой» химии, основанные на превращении соединений циркония или кремния в водных растворах [1-2].

Важнейший промышленный метод производства  $ZrO_2$  основан на переработке сырья, содержащего циркононовый концентрат, основу которого составляет минерал циркон (до 96,97% в Туганском месторождении) [3-4]. Первая группа способов переработки основана на процессе спекания циркона с содой, с мелом, с оксидом кальция или хлоридом магния с последующим выщелачиванием примесей (в одну или две стадии) раствором соляной кислоты [5-6]. Данная технология проста в исполнении, в ней используется дешевое и доступное сырье. Недостатками данного способа являются: высокое содержание примесей, а именно  $SiO_2$  (до 5 масс.%) в конечном продукте, невозможность регенерации соляной кислоты и соединений кальция, потери циркония вследствие образования при спекании кислоторастворимых соединений – цирконата и цирконосиликата кальция. В результате реализации технологического процесса образуются большие объемы экологически опасных солянокислых разбавленных растворов, для нейтрализации и утилизации которых необходимы дополнительные затраты.

Вторая группа способов – фтораммонийная технология переработки цирконового концентрата с получением диоксида циркония [7]. Сложный технологический процесс сопровождается рядом побочных химических и физических превращений (гидрофторид аммония плавится, образует расплавы со фторидом аммония, далее при  $240^\circ C$  HF и  $NH_3$  переходят в газовую фазу), что значительно осложняет аппаратное оформление производства. Низкие энергозатраты (процесс не требует больших затрат электроэнергии на нагрев системы) нивелируются образованием больших объемов экологически опасных жидких отходов.

Следующая группа способов извлечения циркония осуществляется с использованием газообразного хлора при предварительном спекании циркона с углем [8].

Прямое хлорирование цирконового концентрата возможно только в шахтных печах (брикетированная шихта), в аппаратах кипящего слоя (измельченная или гранулированная шихта) или в хлораторах, заполненных расплавом хлоридов щелочных металлов (измельченная шихта). Данное производство экологически опасно.

Термическое разложение силиката циркония ( $ZrSiO_4$ ), который содержится в природном сырье (в минералах цирконе и бадделеите) происходит в электродуговой печи при температуре около  $1700^\circ\text{C}$  с последующим испарением соединений  $SiO_2$  и  $ZrO_2$  [9, 10]. Преимущество метода – высокая чистота продукта (99,9%). К недостаткам необходимо отнести быстрое выгорание электродов (с последующей заменой оборудования), сложное устройство для синхронного транспорта в/из зоны разложения, и в зону раствора, побочные реакции (частичное превращение  $SiO_2$  в  $SiO$ ).

подавляющее большинство технического  $SiO_2$  получают плавлением кварца (кварцевого песка) при температуре  $1700-1900^\circ\text{C}$  [11, 12]. При всей очевидной простоте процесса плавления оксида кремния, способ обладает огромным недостатком, связанным с энергозатратностью.

Основными способами получения высококачественного чистого  $SiO_2$  являются варианты газофазного метода, основанные на сжигании в пламени кислородно-водородной или кислородно-газовой горелки газообразных соединений кремния. При сжигании тетрахлорида кремния основной проблемой является образование высокотоксичных и опасных продуктов – хлора и хлористого водорода [13]. При сжигании силана в качестве единственного побочного продукта получается вода, но силан является неустойчивым, взрывоопасным и сильно токсичным газом, и для реализации этого способа необходимо применять специальные меры безопасности [14].

В качестве исходных кремнийсодержащих веществ также можно использовать полиметилсилоксаны (гексаметилдисилоксан, полиметилциклосилоксан), но трудность состоит в том, что кремнийорганические соединения с высоким содержанием кремния представляют собой труднолетучие вязкие жидкости, и это затрудняет их подачу в пламя кислородно-водородной горелки [15]. При горении прекурсоров циркония в пламени, например, в методе горения капель, образуются частицы  $ZrO_2$  размером 5-10 нм, сильно подверженные агломерации и слипанию (до микрометровых размеров) [16, 17]. Метод распылительного пиролиза объединяет в один процесс стадии осаждения, предварительного обжига и измельчения наночастиц оксидов [18]. В зависимости от механизма генерации аэрозоля и типа реакции разложения прекурсоров различают: ультразвуковой распылительный пиролиз, аэрозольный пиролиз и др. Размер получаемых наночастиц, обычно в пределах десятков нанометров, определяется концентрацией

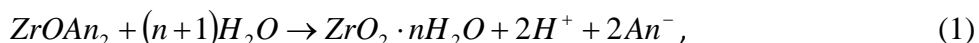


прекурсора в капле раствора [19]. Метод применим, в основном, в лабораторных условиях при наличии трехзонной высокотемпературной печи, кварцевого реактора и форсунки с распылителем, его распространение ограничено высокой стоимостью прекурсоров – алкоксидов металлов и кремния.

Перспективными технологиями получения однородных по составу и свойствам порошков  $ZrO_2$  и  $SiO_2$  являются жидкофазные технологии. В настоящее время разработано значительное количество методик синтеза, основанных на использовании в качестве исходных веществ алкоксидов, солей и органических комплексообразователей.

Для малотоннажных производств наиболее применим метод химического осаждения. Основные его преимущества перед другими – низкая себестоимость продукции. Однако наряду с преимуществами этот метод имеет и существенный недостаток – порошки, получаемые таким способом, имеют высокую степень агрегации, а также широкий диапазон размеров первичных и агломерированных частиц [20].

Методом осаждения  $ZrO_2$  в промышленности, в основном, получают из водных растворов солей оксихлорида или оксинитрата циркония. Известно, что водные растворы солей циркония подвержены гидролизу, в результате которого формируются комплексные тетрамерные катионы различного состава, например  $[Zr_4(OH)_8*(H_2O)_{16}]^{8+}$  и  $[Zr_4(OH)_{12}*(H_2O)_{12}]^{4+}$  в слабокислой среде и  $[Zr_4(OH)_{16}*(H_2O)_8]^0$  в среде близкой к нейтральной. Переход в щелочную среду сопровождается формированием осадка гидратированного диоксида циркония различного состава ( $ZrO_2*xH_2O$ ,  $ZrO(OH)_2*xH_2O$  или  $Zr(OH)_4*xH_2O$ ). Тепловая обработка (например, кипячение раствора) способствует ускорению процессов гидролиза и дальнейшей поликонденсации с образованием наночастиц гидратированного диоксида циркония (1) [21, 22]:



где  $An^-$  - анион солей циркония.

Часто метод осаждения комбинируют с другими способами воздействия на реакционную систему. Гидротермальный синтез (гидротермально-микроволновой, гидротермально-электрохимический и гидротермально-механохимический) позволяет получать слабо агломерированные порошки  $ZrO_2$ , в которых частицы имеют узкий диапазон распределения по размерам и контролируемое соотношение кристаллических фаз [23, 24]. Кроме того, наночастицы  $ZrO_2$  можно получать с помощью метода микроэмульсий (золь-гель эмульсии или обратные микроэмульсии) в системах «ПАВ/неполярный растворитель/полярный растворитель» [25, 26]. Варьируя соотношение растворителей и концентрацию ПАВ, можно добиться конечного размера частиц от 50 до 150 нм. Получаемые частицы имеют правильную сферическую форму и одинаковы по

размеру, порошок имеет отличную диспергируемость [27]. Использование метода ограничивается небольшим выходом продукта реакции, он используется в лабораторных условиях.

Одним из востребованных способов получения мезопористых материалов является золь-гель синтез. С помощью данного метода возможно формирование наночастиц заданного размера с контролируемым размером и объемом пор в нанометровом диапазоне, а также регулирование взаимодействия между частицами на разных стадиях их формирования, что важно при получении материалов с заданной микроструктурой [28, 29]. Несмотря на ряд достоинств и разнообразие возможностей, метод имеет ограниченное применение по причине сложного, в технологическом плане, управления процессом синтеза и высокой себестоимости прекурсоров – алкоксидов металлов.

$\text{SiO}_2$  с помощью золь-гель синтеза можно получить, используя различные прекурсоры. Наночастицы  $\text{SiO}_2$  осаждают, добавляя растворы силиката натрия или калия к растворам аммонийных солей серной, соляной, угольной, азотной, муравьиной или уксусной кислот [30, 31]. Диоксид кремния также получают из тетраэтоксисилана (или других алкоксидов кремния) в присутствии кислот (азотной, соляной, уксусной, муравьиной и др.) [32].

На характеристики (например, морфологию) синтезированных наночастиц влияет то, какое вещество было выбрано в качестве прекурсора. Например, на основе алкоксидов, как правило, формируются фрактальные структуры, из растворов неорганических солей – плотные, гладкие сферические наночастицы [33].

Практически все высокотемпературные способы синтеза приводят к получению материалов, в которых  $\text{ZrO}_2$  находится в кристаллическом состоянии, образуя моноклинную, тетрагональную и кубическую модификации или их смеси. Получение аморфной фазы  $\text{ZrO}_2$  возможно только с помощью методов «мягкой химии» [34], осаждением из водных растворов солей циркония или с помощью золь-гель синтеза из алкоксидов циркония. При добавлении водного раствора аммиака в водный раствор оксихлорида или оксинитрата циркония формируется гидратированный осадок диоксида циркония [35, 36]. Получение монолитных материалов на основе  $\text{ZrO}_2$  возможно только из алкокси-прекурсоров, например, пропоксида или бутоксида циркония, растворенных в среде органических растворителей, в результате очень медленного кислотного гидролиза с последующей поликонденсацией продуктов реакции. При такой реализации золь-гель процесса образуется трехмерная сетка-каркас геля на основе гидратированного аморфного диоксида циркония. Далее, в зависимости от способа отделения (удаления) растворителя

из системы, возможно получение материалов, отличных друг от друга по микроструктуре и свойствам, но состоящих из аморфного  $ZrO_2$ .

## 1.2. Особенности золь-гель синтеза материалов и покрытий на основе алкоксидов кремния и циркония

Золь-гель метод получения материалов основан на свойстве некоторых веществ (например, алкоксидов металлов или кремния) подвергаться частичному или полному гидролизу с последующей поликонденсацией и образованием пространственных структур в виде гелей. На первой стадии золь-гель процесса происходит гидролиз исходного прекурсора и поликонденсация продуктов реакции, приводящие к образованию золя. На следующей стадии частицы золя, объединяясь, образуют пространственно единую структурную сетку, формирующую гель. Далее происходит преобразование системы во времени (старение геля) и/или отделение твердой фазы методом высушивания. В зависимости от способа сушки, из одного и того же геля можно получить различные материалы с отличными друг от друга свойствами. При высушивании геля на воздухе обычно формируется высокодисперсный порошок (ксерогель), при удалении дисперсионной среды в сверхкритических условиях – пористый материал (аэрогель), при медленном испарении растворителя при невысокой температуре в течение длительного времени – стеклообразный аморфный монолит, при нанесении геля тонким слоем на подложку – пленка.

Процесс образования оксида из алкоксида металла может быть представлен следующей общей схемой [37]:



Аморфные гидратированные оксиды, содержащие остаточные алкоксидные группы, образуются на первой стадии, их сушка и термическая обработка приводит к образованию кристаллических продуктов. Установлено, что ключевые свойства оксидных материалов в значительной степени определяются реакциями, происходящими на первом этапе процесса гидролиза.

Благодаря своему пространственному строению и способности образовывать сложные комплексные соединения с молекулами органического растворителя, алкоксиды металлов имеют склонность к формированию сложных полимерных структур. Оксомостики в молекулах оксоалкоксидных комплексов, вероятно, являются центрами

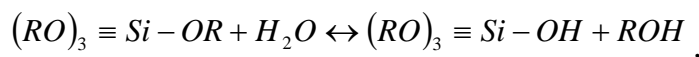
зарождения будущих кристаллических структур оксидов металлов. Образование связей  $M - O - M'$  в продуктах гидролиза может протекать двумя различными путями. Первый способ – это типичный процесс старения гидратированных оксидов, когда центральные атомы металлов координированы гидроксо-, оксо- и аквагруппами. Обезвоживание такого продукта приводит к образованию нерегулярных аморфных оксидных структур:  $\equiv M - \boxed{OH + H}O - M \equiv \rightarrow \equiv M - O - M \equiv + H_2O$ .

Второй способ, характерный только для алкоксидов металлов, предполагает удаление простых эфиров с образованием полимерных структур с большим числом повторяющихся звеньев  $(-M-O-M'-)_n$ :  $\equiv M - \boxed{OR + R}O - M \equiv \rightarrow \equiv M - O - M \equiv + R_2O$  [37].

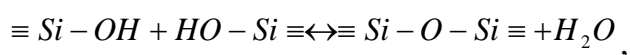
Наиболее часто применяемыми в золь-гель технологии прекурсорами – алкоксисоединениями кремния, являются тетраэтоксисилан (ТЭОС)  $Si(OC_2H_5)_4$  и тетраметоксисилан (ТМЭОС)  $Si(OCH_3)_4$ .

Гидролиз ТЭОС происходит в присутствии органических растворителей (метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол), а также катализаторов, неорганических кислот (соляной и азотной) или щелочи [38]. Структурообразование в системах на основе алкоксисоединений кремния происходит при протекании 3-х реакций [38; 39]:

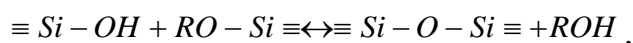
- реакция гидролиза с образованием силанолов:



- конденсация продуктов гидролиза с выделением воды (ангидроконденсация):



- конденсация силанолов с алкоксисоединениями:



где R – алкильные группы.

Полярные растворители (спирты и вода) ускоряют реакции гидролиза и поликонденсации. Конечные продукты золь-гель синтеза имеют сложное строение и могут быть линейными полимерными молекулами большой длины, циклическими молекулами или трехмерными высокополимерными структурами.

При полимеризации продуктов гидролиза ТЭОС молекулярную массу образующегося полимера регулируют изменением концентрации катализатора, при поликонденсации прекращают процесс введением избытка одного из компонентов, регулирующих соотношение функциональных групп [40]. На скорость гидролиза можно влиять, уменьшая концентрацию воды в растворе, а также охлаждая исходные реагенты

[41]. Количество  $H_2O$  в реакционной смеси определяет характер и степень ветвления связей в  $\equiv Si - O - Si \equiv$  гелях [44].

В силу того, что Si и O имеют близкие значения электроотрицательности, гидролиз алкоксидов кремния протекает значительно медленнее, чем гидролиз алкоксидов металлов. При прочих равных условиях реакционная способность, а, следовательно, и скорость гидролиза, возрастают в ряду [44]:



Соответственно, гидролиз большинства алкоксидов металлов протекает очень быстро и приводит к осаждению продуктов реакции. Контролировать скорость гидролиза (в подавляющем большинстве случаев замедлять ее) можно, меняя соотношение  $M(OR)_4 : H_2O$ , а также изменяя количество OR групп в прекурсоре.

Для ускорения гидролиза  $Si(OR)_4$  используются кислотные или щелочные катализаторы. В кремнезолях одновременно с реакциями гидролиза начинают протекать реакции конденсации, в том числе с участием промежуточных продуктов реакции. В результате конденсации подвижный золь превращается в гель. В зависимости от концентрации реагентов в системе и величины pH авторы [44] предлагают графическое изображение образующихся пространственных структур в золь-гель системе.

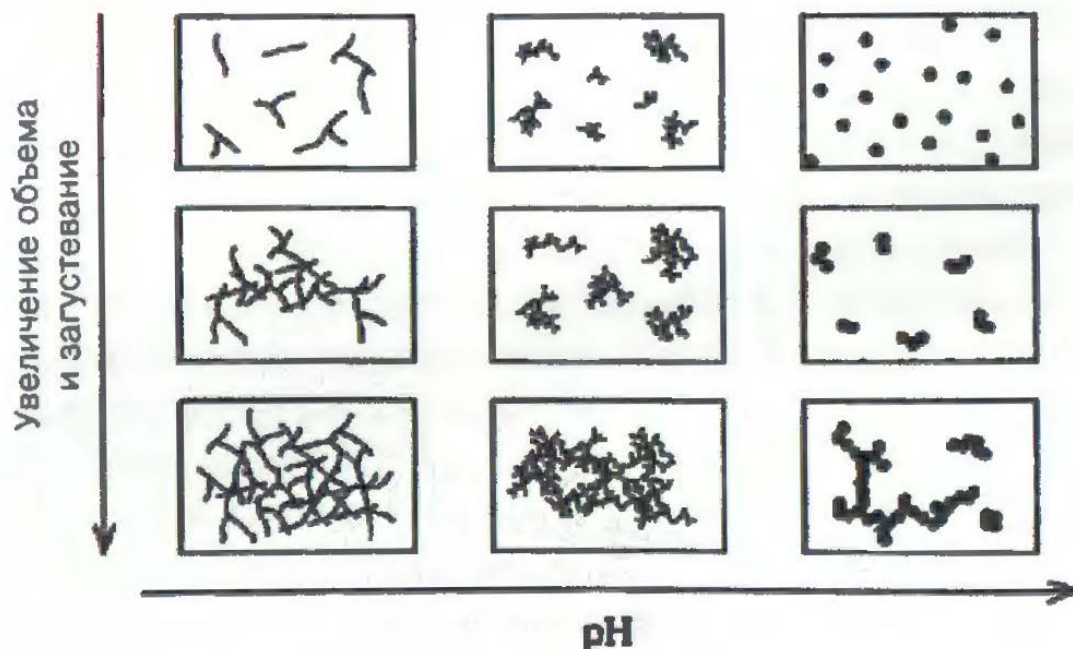


Рисунок 1.1. Схематическое изображение зависимости морфологии кластеров  $SiO_2$  от pH раствора.

Известно [39], что при низком содержании воды в золь-гель системе и  $\text{pH} < 5$  кремнезоли образуют линейные полимеры, которые в процессе гелеобразования формируют слаборазветвленную полимерную сетку. Как правило, эти гели представляют собой системы с фрактальным типом структурной организации (по типу массового фрактала). При высоком содержании воды и  $\text{pH} > 7$  получаются сильно разветвленные кластеры, гели представляют собой агрегационные структуры, организованные по типу поверхностного фрактала.

Кремнезоли, имеющие сильно разветвленную трехмерную организацию мезоструктуры, могут быть использованы в качестве матрицы для равномерного распределения наночастиц неорганических веществ. Особенно перспективна область получения функциональных покрытий, представляющих собой кремнеземные пленки, допированные наночастицами [45].

В течение ряда лет не ослабевает научный интерес к различным материалам на основе  $\text{ZrO}_2$ , полученным по золь-гель технологии из алкоксидов (бутоксидов или пропоксидов) циркония. В этом случае структура получаемого материала сильно зависит от таких факторов, как выбор алкоксида циркония, органического растворителя, соотношения компонентов  $\text{Zr}(\text{OR})_4 : \text{H}_2\text{O}$ , кислотности среды ( $\text{pH}$ ), температуры, наличия ПАВ и других факторов.

Было установлено влияние величины  $\text{pH}$  среды золь на образование наночастиц и агрегатов  $\text{ZrO}_2$ . Гидролиз н-пропоксида циркония в сильноокислой среде приводит к образованию крупных агломератов размером до 12 мкм [46]. Повышение  $\text{pH}$  до 5,5 приводит к получению пористого геля с размером агрегатов до 1 мкм, первичные частицы при этом имеют нанометровый размер. При осаждении гидроксида циркония аммиаком ( $\text{pH} \approx 11$ ) размер образующихся наночастиц  $\text{ZrO}_2$  составляет 3-4 нм, размер агломератов выходит за пределы микрометровых размеров [47]. В работе [48] авторы сообщают, что увеличение соотношения  $\text{H}_2\text{O} : \text{Zr}(\text{OR})_4$  приводит к получению более мелких частиц, но сильно агрегированных. Способ сушки гидратированного геля (в нормальных условиях на воздухе или в сверхкритических в автоклаве) также оказывает существенное влияние на размер первичных частиц  $\text{ZrO}_2$  и их агломератов [49]. Введение ПАВ и темплатов (например, целлюлозы) на стадии гидролиза приводит к образованию частиц небольшого размера, не склонных к агрегации [48].

### 1.2.1. Монолитные материалы, полученные по золь-гель технологии на основе аморфного диоксида циркония

Анализируя проблемы получения монолитных объемных материалов на основе аморфного  $ZrO_2$ , в первую очередь, необходимо определиться с терминологией. Как назвать материал, полученный с помощью золь-гель синтеза из алкоксидов циркония, представляющий собой твердый аморфный диоксид циркония в виде прозрачного монолитного образца? Исходя из метода синтеза, такой материал – это высушенный определенным образом гель. Таким образом, на первый взгляд, для определения этого материала лучше всего подходит термин «ксерогель».

Ксерогель – это твердое тело, образованное из геля в результате его сушки. Ксерогели обычно обладают высокими пористостью (до 25%), площадью поверхности (150 - 900 м<sup>2</sup>/г) и небольшим размером пор (1 - 10 нм) [50]. Ксерогель - продукт сушки аква- или алкогелей при атмосферном давлении в достаточно жестких условиях, приводящих к коллапсу (схлопыванию) макропор и значительному увеличению плотности материала [51]. При испарении растворителя из пор геля на воздухе (при атмосферном давлении) под действием капиллярных сил практически всегда происходит разрушение монолитной структуры/каркаса, при высыхании материал растрескивается на фрагменты. Поэтому, применяя термин «ксерогель» обычно подразумевают порошкообразный материал. Термины «аэрогель» и «амбигель» учитывают особые условия сушки гелей (сверхкритические условия или замена одного растворителя на другой). Таким образом, невозможно применять термин «ксерогель» к монолитному аморфному  $ZrO_2$ , опираясь только на способ сушки геля.

Стеклообразное состояние вещества представляет собой разновидность аморфного твердого состояния. Оно является метастабильным, характеризуется избытком внутренней энергии и неупорядоченным расположением первичных частиц вещества [52]. Понятие (определение) термина «стекло» меняло свой смысл и эволюционировало на протяжении длительного времени в соответствии с появлением новых материалов и совершенствованием методов исследований. Понятия «стекло» и «стеклообразное состояние» не тривиальны и их точное определение затруднено [53]. В связи с этим неудивительно, что разные исследователи дают различные определения понятию «стекло», отличные от приведенного выше. При этом они руководствуются выборочными признаками стеклообразного состояния. За основу нередко принимаются технологические особенности получения стекла, структурные признаки, тип химической связи и т.д.

Терминологическая дискуссия по этому вопросу ведется уже давно, и она далека от завершения, что, безусловно, свидетельствует о сложности объекта исследования [54].

Помимо классических определений понятия стекла, как переохлажденного расплава или жидкости, с обратимостью перехода из одного состояния в другое [52, 55], существует версия, что любой материал, который при охлаждении переходит из жидкого состояния в твердое без кристаллизации, правильно называть стеклом независимо от его химического состава [56]. Под это определение подпадают как органические, так и неорганические материалы. Известны попытки дать определение «стеклообразного состояния» независимо от способа получения, например, стекло – это любой аморфный изотропный материал органического или неорганического происхождения, который имеет вязкость более  $10^{13}$  Па\*с, у которого отсутствует дальний порядок в расположении атомов [57]. Недостаток данного определения кроется в невозможности отличить аморфное вещество от стеклообразного. Очень неоднозначно понятие «температура стеклования», так как эффект стеклования – это постепенное замораживание структуры [58]. Стекло – не переохлажденная жидкость, а структура, состоящая из такого набора атомов, который не может составить упорядоченного кристаллического соединения в силу распределения зарядов атомов [59]. Авторы [60] считают, что «стекло (неорганическое) — квазиаморфное твердое вещество, у которого при наличии ближнего порядка отсутствует дальний порядок в расположении частиц».

В современном понимании термин «стекло» определяется не просто как материал, а как некоторое особое стеклообразное состояние твердого тела. В стеклообразном состоянии легко могут быть получены и многие органические вещества. Стекла легко образуются водными растворами многих солей и их смесей. В последние десятилетия широкую известность приобрели металлические стекла, полученные особо быстрым охлаждением сплавов разных металлов. Таким образом, в стеклообразном состоянии могут находиться вещества самого разного химического типа, с самыми разными видами химических связей — ковалентных, ионных, металлических, и с разнообразными физико-химическими свойствами.

Определение понятия «стеклообразное состояние» также базируется на основе конкретизации метода синтеза, но специфика стеклообразного вещества заключается в самом веществе, а не в способе получения, информация об индивидуальных особенностях конденсированной системы заложена во взаимном расположении атомных ядер в пространстве [53]. Поэтому «если твердое аморфное вещество, полученное нетрадиционным путем (газовым напылением, воздействием ударным давлением, золь-гель синтезом), нельзя с помощью современной литературы отличить от идентичного



вещества, полученного переохлаждением расплава, то есть все основания называть такое вещество «стеклообразным» [58, 61]. Действительно, критериям стеклообразного состояния (таким как раковистый излом, отсутствие кристаллических фаз, эффект размягчения и т.д.) может удовлетворять вещество, которое невозможно получить при охлаждении расплава, в силу его большой склонности к кристаллизации, например такое, как аморфный диоксид циркония в виде монолитного материала.

В теории стеклообразного состояния есть спорные моменты в формулировке основных понятий и в определении важнейших терминов [58, 61, 62]. Отсутствие единой гипотезы строения стекла и стеклообразного состояния не позволяет объяснять экспериментальные данные по многим физико-химическим свойствам стёкол. В связи с этим для объяснения каждого свойства и явления в стеклообразном состоянии строятся свои гипотезы, чрезвычайно противоречивые даже для объяснения одного и того же факта [59].

Золь-гель метод – один из наиболее перспективных методов получения однородных стекол. Анализируя литературные данные, можно выделить два направления в золь-гель технологии синтеза стекол: первое – получение оксидов на основе гелей с последующим плавлением их по традиционной технологии, и **второе – получение стекол путем поликонденсации (полимеризации) гелей с последующим их уплотнением при термообработке без плавления (постепенный и медленный переход «золь – гель – стекло»)** [63].

Сведения о монолитных материалах на основе аморфного  $ZrO_2$ , полученного по золь-гель технологии из алкокси- прекурсоров при термообработке, без плавления, скудны и обрывочны, и представлены всего в нескольких публикациях. Авторы [64] получили прозрачные монолитные гели посредством кислотного гидролиза пропоксид циркония в присутствии ацетилацетона. К сожалению, в данной работе не приведено описание внешнего вида материала (его монолитность и прозрачность), полученного в результате медленной сушки при  $60^\circ C$  в течении нескольких дней. Авторы [66] синтезировали материалы «стекла» по золь-гель технологии, на основе гидролизованного бутоксида циркония, в присутствии ацетилацетона, азотной или уксусной кислот. В работе не указаны условия сушки гелей и внешний вид полученных образцов материалов. Исследования структуры и оптических свойств проводилось только на стадии получения геля.

В найденных литературных источниках под понятие «циркониевые стекла» подходят материалы, полученные по золь-гель технологии из алкоксида циркония с добавлением небольшого количества ТЭОС (порядка нескольких масс.%, в пересчете на

SiO<sub>2</sub>) [67-69]. Такие стекла обладают рядом свойств, делающих их перспективными для применения в оптике. В ряде работ [70-72] стекловидными называют материалы, полученные в виде пленок ZrO<sub>2</sub>, были исследованы их структура и оптические свойства.

### **1.2.2. Тонкие кремнеземные пленки, полученные по золь-гель технологии**

Тонкие стекловидные пленки из золь получают, используя различные приемы. Наиболее распространены методы dip-coating и spin-coating [73]. В золях, которые часто называют плёнкообразующими растворами, соотношение компонентов подбирается, исходя из необходимости обеспечить, с одной стороны, пленкообразование, а с другой стороны – замедлить гидролиз и поликонденсацию, чтобы предотвратить преждевременный переход в гель.

Созревание растворов золь, переходящих в гели, происходит в несколько стадий: 1) сольволиз и образование промежуточных продуктов взаимодействия с молекулами растворителя и катализатора; 2) частичный гидролиз прекурсоров; 3) конденсация продуктов гидролиза [74]. Окончательный и полный гидролиз протекает уже в тонком слое при нанесении пленки на подложку.

Важнейшими факторами, влияющими на свойства кремнеземных пленкообразующих растворов, являются концентрация ТЭОС (или другого алкоксисилана), тип органического растворителя и соотношение ТЭОС:вода и ТЭОС:катализатор (кислота). Органический растворитель должен удовлетворять следующим требованиям: хорошо растворять компоненты раствора, иметь температуру кипения менее 300°C (все побочные продукты реакции должны испаряться при комнатной температуре), обеспечивать хорошую смачиваемость подложки и быть как можно менее токсичным. В качестве органических растворителей чаще всего используются простые спирты [75].

### **1.3 Использование в золь-гель синтезе неорганических соединений в качестве легирующих добавок**

Золь-гель метод является эффективным способом получения платиновых и палладиевых катализаторов для сенсорных и электрохимических устройств [78-80]. Используя кремнезоли на основе тетраэтоксисилана, содержащие соединения платины и палладия, даже при небольшой их концентрации в золях удается сформировать

эффективные каталитические слои для газовых металлооксидных сенсоров [76]. Это обусловлено тем, что соединения платины и палладия находятся в микро- и наноразмерном состоянии и заключены в кремнеземную матрицу, препятствующую их агрегации [81]. При этом установлено, что одновременное присутствие в каталитических слоях как платины, так и палладия в определенном соотношении существенно повышает их каталитическую активность, как при использовании их в газовых сенсорах на основе  $\text{SnO}_2$ , так и в ячейках водородно-воздушных топливных элементов [76, 81, 82]. При этом наибольшая эффективность катализаторов наблюдается именно при сочетании соединений платины и палладия в одном золе. Тем не менее, до настоящего времени остается до конца неясным, каков состав и структура наночастиц катализаторов, образующихся в кремнезолях (и в пленках), одновременно содержащих соединения как платины, так и палладия.

#### **1.4. Важнейшие приемы золь-гель технологии: ультразвуковая обработка и режимы термообработки**

Ультразвуковая обработка или воздействие ультразвуком, обычно с частотой 15-50 кГц, на вещества в технологических процессах, – это средство активного воздействия на тепло- и массообменные процессы в жидкости (растворение, экстрагирование, пропитка пористых тел и т.п.), на структуру и свойства твердых тел, на скорость и качество химических реакций. Действие высоких температур внутри кавитационных пузырьков, уменьшение толщины пограничного слоя и его турбулизация интенсифицируют протекающие химические и массообменные процессы (например, хемосорбцию).

Применение ультразвука в золь-гель синтезе различных наноматериалов обеспечивает многочисленные положительные эффекты. Существует два направления применения УЗ обработки, первое – это использование ультразвука при синтезе и осаждении наночастиц, а второе – это диспергирование наночастиц в жидкости для разрушения их агломератов. Данные эффекты могут быть использованы для улучшения поверхностной функционализации материалов, имеющих высокую площадь удельной поверхности.

Физико-химические явления при УЗ обработке золь-гель систем определяются эффектом кавитации, т.е. зарождением, пульсацией и коллапсом газовых пузырьков в жидкости [83]. Механизм протекания сонохимических реакций в гомогенной среде подробно изложен в двух основных теориях – «теории горячей точки» [84] и теории локальной электризации кавитационных пузырьков [85].

Известен способ получения тонких слоев (покрытий) диоксида циркония на структурированных металлических подложках с помощью золь-гель метода с УЗ обработкой из пропоксида циркония [86]. Были получены плотные однородные пленки диоксида циркония с хорошей адгезией к подложке.

Известен способ синтеза из пропоксида циркония кристаллического  $ZrO_2$  тетрагональной модификации с использованием как обычных золь-гель систем, так и полученных при ультразвуковом воздействии, в том числе с использованием неионного поверхностно-активного вещества (Tween-20, темплат). При этом формировалась пористая микроструктура, состоящая из частиц нанометрового размера. В одном и другом случаях  $t-ZrO_2$  получали с использованием низкотемпературной термической обработки порошков ( $500^\circ C$ ). Более высокая степень кристалличности за более короткое время реакции наблюдалась при использовании ультразвука [87].

Влияние ультразвукового облучения (сонокатализа) на образование золь и гелей  $ZrO_2$  изучалось методом малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS). Исходные золи состояли из смеси пропоксида циркония и уксусной кислоты. Было обнаружено, что сонокатализ увеличивает скорость образования линейных полимерных кластеров в исходном растворе, но не влияет на процесс роста. Время гелеобразования зависит как от времени облучения, так и от мощности ультразвука. Размер наночастиц, полученных под воздействием ультразвука, меньше, чем у классических гелей, полученных без ультразвукового воздействия [88].

Авторы [89] получили композит  $ZrO_2/ZnO$  в виде сферических наночастиц размером порядка 25-70 нм, имеющих высокую каталитическую активность. Нанокатализаторы состава  $NiMo / Al_2O_3-ZrO_2$  [90] синтезировали с помощью сонохимического метода, частицы имели меньший размер по сравнению с частицами, полученными методом пропитки, обладали более высокой каталитической активностью.

УЗ воздействие на протяжении процедуры синтеза  $ZrO_2$  из  $ZrO(NO_3)_2$  при осаждении аммиаком обеспечивало более быстрое фазовое превращение (при более низких температурах отжига)  $m-ZrO_2$  в  $t-ZrO_2$  [91].

Показано, что ультразвуковая обработка водной суспензии на основе наноразмерного  $SiO_2$  с одновременным механическим перемешиванием приводит к формированию большего количества частиц с меньшим размером [92].

Термообработка – один из наиболее доступных и применимых способов влияния на структуру получаемого материала с целью придания ему определённых свойств. Термическое воздействие возможно как на стадии формирования золя в процессе золь-гель реакций, так и при высушивании уже сформированных золь. Необходимо различать

понятия сушки (удаление растворителя из системы) и отжига (изменения структуры). При этом температурный порог перехода из области, при которой происходит сушка/удаление растворителя, к температуре, при которой начинается изменение структуры каркаса самого материала, для различных соединений различен. В зависимости от того, при каких температурах происходит высушивание золя, и какие дополнительные условия сопутствуют этому процессу, могут получаться различные по составу и структуре продукты синтеза, например:

а) При высушивании аква- и алкогелей при относительно невысоких температурах (от комнатной температуры до 250°C) при атмосферном давлении получается ксерогель – плотный, компактный мезопористый материал [51];

б) При повышенном давлении (в сверхкритических условиях) и температурах 300 – 400°C, когда растворитель переходит в состояние сверхкритического флюида, получается аморфный высокопористый аэрогель, который имеет объемную макроструктуру с характерным размером наноструктурных элементов 4–10 нм, который наследует структуру предшествовавшего ему геля (сохраняет микро- и нанопористость) [93];

в) При медленном удалении растворителей, при небольшой температуре и атмосферном давлении, используя дополнительные факторы (ПАВ, замена растворителя, укрепление каркаса геля), препятствующие схлопыванию пор и снижающие поверхностное натяжение растворителя, возможно получить материал различной пористости и плотности, амбигель или монолит ксерогеля [94].

г) При сочетании нормальных условий (комнатная температура и атмосферное давление) и фактора центробежной силы, при формировании тонкого слоя из золя (геля) с помощью метода центрифугирования (spin coating) получают пленки. Состав и структура, а следовательно, и свойства пленок заметно различаются в зависимости от состава золя и условий нанесения, толщина пленок может варьироваться от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон [95].

Отжиг оксидов металлов, полученных в результате золь-гель синтеза из алкоксисоединений, сопровождается кристаллизацией аморфных материалов с одновременным удалением всех оставшихся после жидкофазной стадии синтеза примесей (органические фрагменты молекул прекурсора, растворители, вода, остатки кислот и т.д.). Температура начала кристаллизации, а также состав образующихся кристаллических фаз и их соотношение, зависят от множества факторов (природы прекурсора, состава среды) и составляет для диоксида циркония порядка 400 – 500°C. В отличие от аморфных оксидов металлов, SiO<sub>2</sub> не переходит в кристаллическое состояние вплоть до температуры

~1000°C, но уже при температуре 400-500°C наблюдается значительная усадка материала за счет уменьшения пористости и разрушения рыхлой структуры каркаса [96].

### **1.5. Применение материалов на основе диоксида циркония и силикатных покрытий, содержащих легирующие добавки**

Тонкие пленки были первыми объектами, получаемыми по золь-гель технологии [74]. В середине прошлого века тонкие неорганические пленки, получаемые из золь на основе ТЭОС, легированные рядом неорганических соединений, стали успешно применяться в микроэлектронике в качестве источников диффузанта в полупроводниковые материалы, а затем и в качестве каталитических слоев [97]. Благодаря возможности точного дозирования легирующей примеси, они обеспечили возможность создания малошумящих транзисторов. Настоящим прорывом было использование их в качестве каталитических слоев в адсорбционных металлооксидных газовых сенсорах [98]. В комплексе с газочувствительным слоем поликристаллического диоксида олова или оксида цинка они обеспечили существенное повышение каталитической активности [99, 100]. Это позволило создать на их основе сенсоры не только на восстановительные газы (СО и СН<sub>4</sub>), но и на углекислый газ [76, 81]. Особенно эффективным оказалось сочетание соединений платины и палладия в одном каталитическом слое [101]. Однако механизм усиления каталитических свойств в то время не был до конца раскрыт.

Диоксид циркония, благодаря сочетанию своих особых свойств (тугоплавкость и термостойкость, прочность и коррозионная устойчивость, биосовместимость и биоинертность, высокая электронная и ионная проводимость и др.) является одним из наиболее перспективных материалов, используемых для создания защитных покрытий (огнеупоров, теплоизоляторов, коррозионностойких, жаростойких и износостойких покрытий) [102], конструкционной и диэлектрической керамики, твердых электролитов (твердооксидных топливных элементов, газовых сенсоров и датчиков кислорода) [103], пигментов, носителей катализаторов и сорбентов [22], в том числе для хроматографического разделения веществ при очистке фармацевтических препаратов [104]. Известны экзотические способы применения ZrO<sub>2</sub>, например, в процессах каталитической переработки биомассы [105] или для получения волокон, нитей и тканей [106].

В медицинских целях материалы на основе ZrO<sub>2</sub> используются в большинстве случаев в составе ортопедических имплантатов [107] и в стоматологическом протезировании [108], где необходима высокая прочность и хорошая биосовместимость

материала. Именно свойства биосовместимости и биоинертности, относительно биологических сред, определяют новое перспективное направление в применении материалов на основе  $ZrO_2$  в качестве контейнеров для транспортировки лекарственных препаратов внутри организма человека.

Оптические материалы на основе диоксида циркония в основном представлены стеклами, представляющими собой силикатные стекла с добавкой  $ZrO_2$  (до 12 - 14 масс.%) и фианитами на основе  $c-ZrO_2$ , стабилизированного скандием, иттрием, и некоторыми другими оксидами редкоземельных элементов [109-110].

### **Заключение по главе 1**

Проблема получения стеклообразных материалов на основе продуктов гидролиза алкоксидов циркония является сложной задачей в силу склонности последних к быстрому гидролизу с образованием дисперсных осадков. Известны исследования по золь-гель синтезу «циркониевых стекол» с использованием в качестве прекурсоров алкоксидов циркония, в присутствии гидролизованного тетраэтоксисилана. Представляет интерес получение золь-гель методом и всестороннее исследование «циркониевых стекол» исходя из индивидуальных алкоксидов циркония, без добавления других алкоксисоединений. Эти стеклообразные золь-гель материалы могут найти применение в оптике.

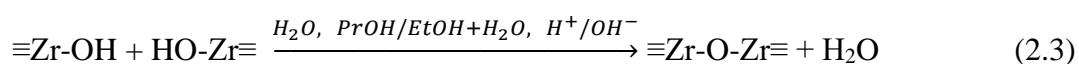
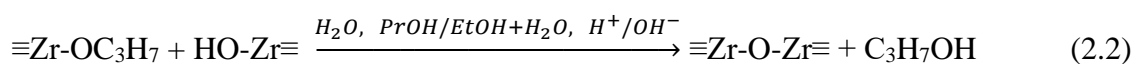
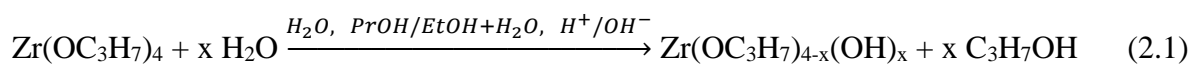
Тонкие пленки толщиной 30-300 нм, получаемые по золь-гель технологии, успешно используются в микроэлектронике и в оптике как планаризирующие и каталитические слои, как просветляющие покрытия. В связи с развитием нанотехнологий все больший интерес представляют чрезвычайно тонкие пленки толщиной ~10-15 нм, обладающие каталитическими свойствами. В качестве каталитических пленок, как в сенсорике, так и в альтернативной энергетике, перспективны пленки и композиты, содержащие в своем составе наночастицы платины и палладия. При этом очень важно оптимизировать соотношение элементов в каталитическом слое и определить способы повышения каталитической активности тонкопленочных материалов.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ,  
СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ  
(МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА)

Для получения материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, содержащих легирующие добавки платины и палладия, была использована *золь-гель технология*, в основе которой лежит процесс контролируемого гидролиза алкоксидов циркония и кремния в водно-спиртовой среде [76, 81, 111-114].

**2.1. Золь-гель синтез гелей на основе диоксида циркония с использованием в качестве прекурсора пропилата циркония (IV)**

Золи диоксида циркония были получены путем кислотно-щелочного гидролиза пропилата циркония (IV) (Sigma-AldrichChemieGmbH) (уравнение 2.1) и поликонденсации продуктов (уравнения 2.2 и 2.3) в водном или водно-спиртовом растворе [115-117]. С целью замедления скорости реакции некоторые реагенты смешивали охлажденными до температуры 1-2°C (водяная баня со льдом). Кислую среду реакции создавали добавлением HNO<sub>3</sub> или CH<sub>3</sub>COOH, щелочную – NH<sub>4</sub>OH:



Образовавшимся золям диоксида циркония давали возможность созреть и перейти в состояние геля, в дальнейшем их высушивали и, в зависимости от условий золь-гель синтеза, термообработки и других условий (давления, времени) получали следующие материалы: ксерогели, стеклообразные монолиты или аэрогели (рисунок 2.1).



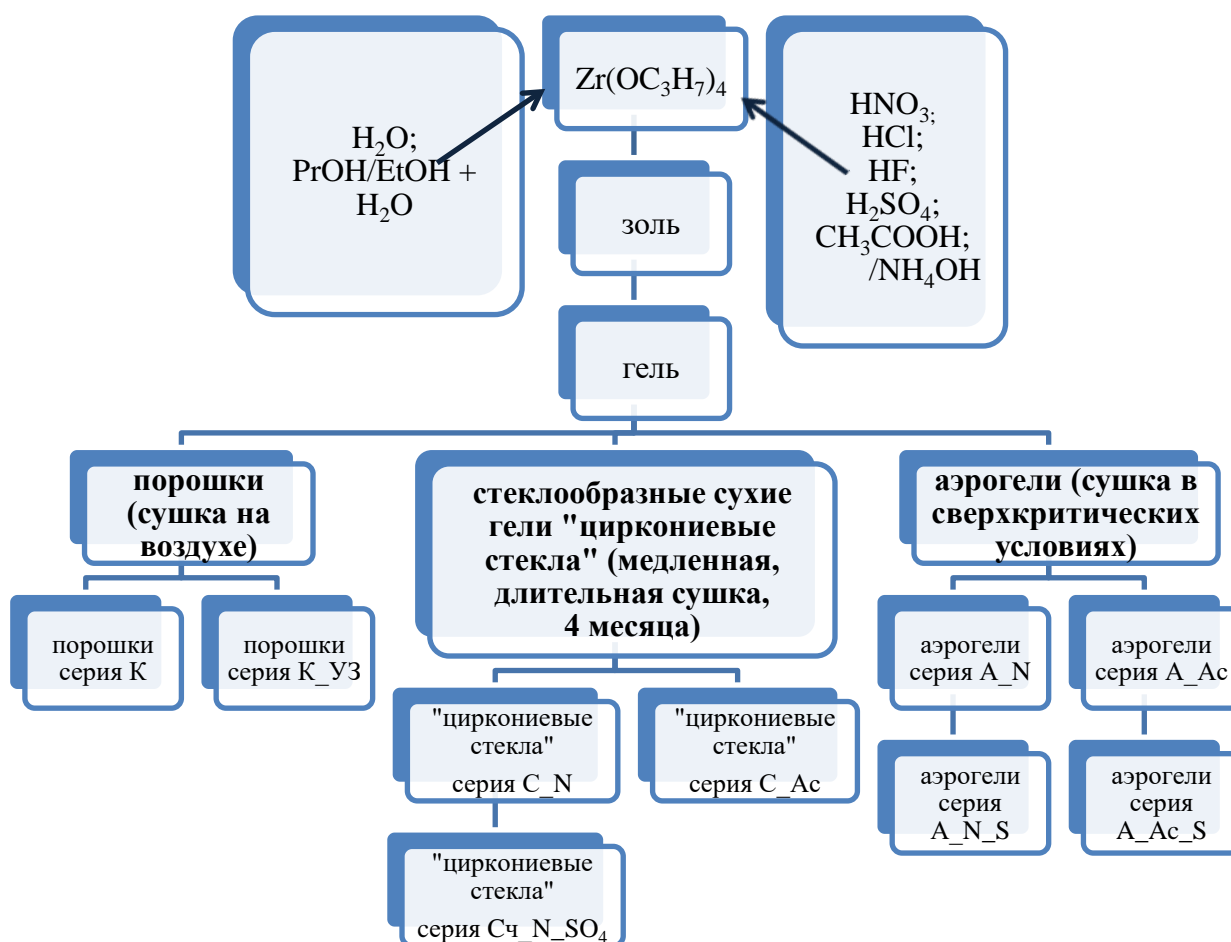


Рисунок 2.1. Принципиальная схема золь-гель синтеза материалов на основе диоксида циркония.

### 2.1.1. Золь-гель синтез порошков на основе диоксида циркония с использованием в качестве прекурсора пропилата циркония (IV)

Для получения порошков гидратированного диоксида циркония к водному раствору с различными значениями pH, которые достигались добавлением  $\text{HNO}_3$  (о.с.ч) или водного раствора аммиака (х.ч.) (или гидроксида калия (х.ч.)), при перемешивании на магнитной мешалке медленно, по каплям, добавляли 70%-ный раствор пропилата циркония (IV) в н-пропанол (Sigma-AldrichChemieGmbH) (таблица 2.1), мольное соотношение  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4:\text{H}_2\text{O} = 1:300$ . Гидратированный  $\text{ZrO}_2$  осаждали в условиях мощной ультразвуковой обработки (УЗ). В качестве источника акустических колебаний использовали генератор BandelinSonopuls HD 3200 с титановым волноводом погружного типа. Частота излучения составляла 20 кГц, выходная мощность –  $13 \pm 1$  Вт/см<sup>2</sup> при диаметре излучающей поверхности 12,7 мм, амплитуде колебаний торца волновода 150 мкм и глубине погружения 10 мм, длительность УЗ воздействия составляла 30 мин.

Для предотвращения разогревания реакционной смеси за счет поглощения акустического излучения реакцию проводили в ячейке, термостатируемой при температуре 20°C.

Таблица 2.1. Условия золь-гель синтеза порошков на основе диоксида циркония с использованием в качестве прекурсора пропилата циркония (IV)

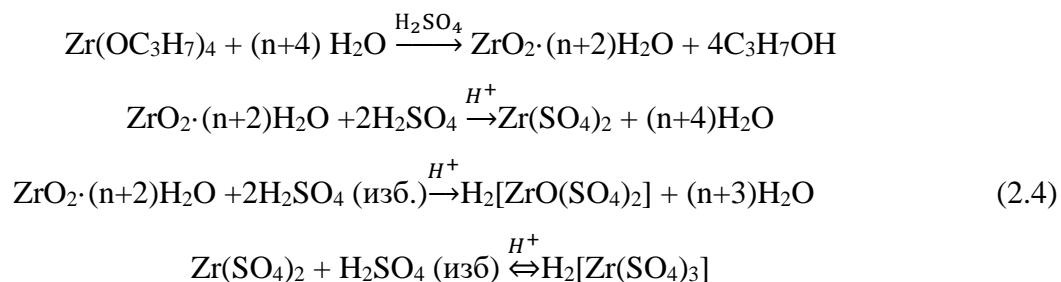
Условные обозначения образцов	pH исходного водного раствора-осадителя	Реагент, определяющий pH раствора	УЗ воздействие
Zr_K_2	2.66	HNO <sub>3</sub>	-
Zr_K_5	5.46		-
Zr_K_6	6.25	-	-
Zr_K_8	8.26	NH <sub>4</sub> OH	-
Zr_K_11	11.30		-
Zr_K_13	13.52	KOH	-
Zr_K_5_УЗ	5.46	HNO <sub>3</sub>	УЗ
Zr_K_6_УЗ	6.25	-	УЗ
Zr_K_8_УЗ	8.26	NH <sub>4</sub> OH	УЗ
Zr_K_11_УЗ	11.30		УЗ

Образующуюся суспензию выдерживали в маточном растворе в течение 30 мин при постоянном перемешивании, далее осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием (20000 мин<sup>-1</sup>, длительность 15 минут), многократно промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 120°C в течение 20 ч.

### 2.1.2. Получение стеклообразных гелей «циркониевых стекол»

Предварительно была проведена серия экспериментов, опираясь на которые были выбраны кислоты, образующие с раствором пропилата циркония (IV) в пропанол-1 устойчивые гели (без осадка, не теряющие гомогенности в течение нескольких дней). Было установлено, что концентрированная азотная кислота и ледяная уксусная кислота образуют с пропилатом циркония (IV) гели, стареющие и разрушающиеся с образованием осадка в течение 1-2 недель. При добавлении концентрированной соляной (38 масс.%) или фтороводородной (70 масс.%) кислот пропилат циркония (IV) быстро и необратимо гидролизует с образованием осадка, по-видимому, являющегося гидратированным диоксидом циркония, а при введении серной кислоты (98 масс.%) сначала образуется

осадок, который постепенно растворяется с образованием раствора сульфоконплексов циркония [118], не способных к гелеобразованию (уравнение 2.4).



В связи с этим, для получения золя, далее превращающегося в гель, а затем в прозрачный стеклообразный монолит, мы использовали разработанную нами оригинальную методику, включающую в себя гидролиз пропилата циркония (IV) (70 % в пропаноле-1) в растворе, содержащем концентрированную азотную кислоту (70 масс.%) в присутствии растворителей – пропанола-2 (99,8 масс.%) или этанола (96 масс.%). В некоторые образцы в качестве гидролизующего компонента добавлялась вода. Компоненты соединяли в строгой последовательности: к раствору пропилата циркония (IV) (70% в н-пропаноле, Sigma-Aldrich Chemie GmbH) приливали растворитель, а к этой смеси по каплям при постоянном перемешивании – концентрированную  $\text{HNO}_3$  (молярное соотношение  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{HNO}_3 = 1:3$ ). В процессе реакции происходит сильный разогрев, а при недостаточно быстром перемешивании – разбрызгивание. Смешение исходных реагентов проводили при двух температурных режимах, при комнатной температуре и на водяной бане со льдом, далее раствор выдерживали при комнатной температуре (один день) или в криостате при  $+3^\circ\text{C}$  (три дня), золь помещали в закрытые фольгой пробирки, которые потом помещали в сушильный шкаф для длительного медленного высушивания при температурах от  $50$  до  $150^\circ\text{C}$ .

Режим высушивания образцов показан на рисунке 2.2. В результате сушки происходила усадка гелей до 50-60% по объему, и образовались монолитные прозрачные стекла.

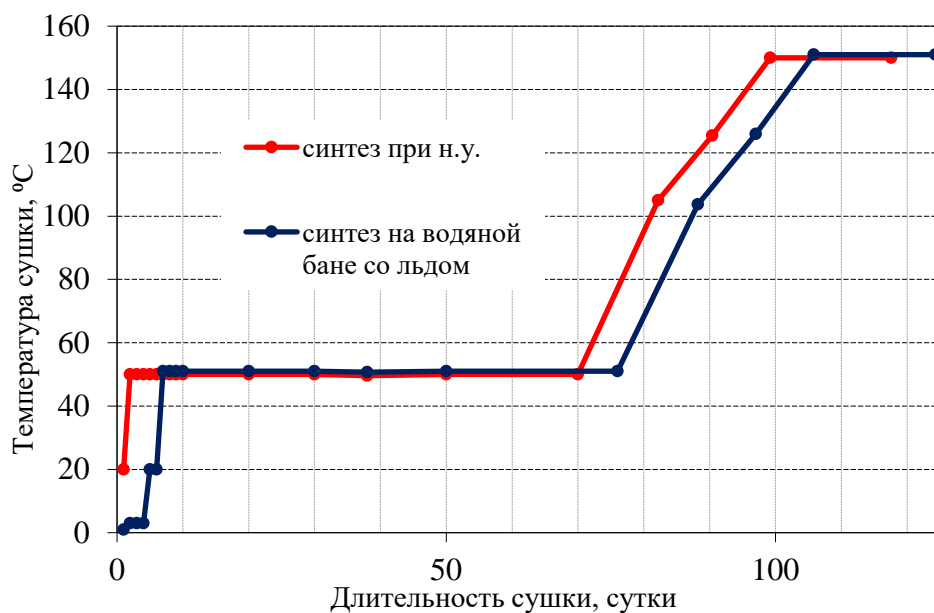


Рисунок 2.2. Температурный режим сушки образцов «циркониевых стекол».

В таблице 2.2 представлены составы синтезированных образцов высушенных гелей «циркониевых стекол».

Таблица 2.2. Маркировка образцов и соотношение компонентов в золях для получения высушенных гелей «циркониевых стекол»

Условные обозначения образцов	Мольное соотношение реагентов в расчете на 1 моль $Zr(OC_3H_7)_4$	
	растворитель (EtOH или iPrOH)	H <sub>2</sub> O
Zr_C_N_1V(iPrOH)	7	-
Zr_C_N_2V(iPrOH)	14	-
Zr_C_N_4V(iPrOH)	29	-
Zr_C_N_1V(EtOH)	9	-
Zr_C_N_2V(EtOH)	18	-
Zr_C_N_4V(EtOH)	35	-
Zr_C_N_1V(iPrOH)_1V(H <sub>2</sub> O)	7	11
Zr_C_N_1V(iPrOH)-0,5V(H <sub>2</sub> O)	7	5
Zr_C_N_1V(iPrOH)-0,25V(H <sub>2</sub> O)	7	3
Zr_C_N_1V(iPrOH)-лед*	7	-
Zr_C_N_2V(iPrOH)-лед*	14	-

Zr_C_N_4V(iPrOH)- лед*	29	-
Zr_C_N_1V(EtOH)- лед*	9	-
Zr_C_N_2V(EtOH)- лед*	18	-
Zr_C_N_4V(EtOH)- лед*	35	-
Zr_C_N_1V(iPrOH)-1V(H <sub>2</sub> O)- лед*	7	11
Zr_C_N_1V(iPrOH)-0,5V(H <sub>2</sub> O)- лед*	7	5
Zr_C_N_1V(iPrOH)-0,25V(H <sub>2</sub> O)- лед*	7	3

\* синтез на водяной бане со льдом

Для сравнения полученных нами образцов «циркониевых стекол» с ксерогелями на основе  $Zr(OC_3H_7)_4$  были синтезированы образцы сухих гелей по ранее описанной методике авторов [119], серия представлена в таблица 2.3. Вследствие того, что образование геля происходит в течение нескольких секунд после смешения реагентов, с целью замедления реакции, реакцию проводили на водяной бане со льдом. Золи помещали в пробирки и сушили в том же режиме, как и ранее приготовленные гели (рисунок 2.2, кривая синего цвета).

Таблица 2.3. Образцы «циркониевых стекол», полученные из гелей, синтезированных по методике [119]

Условные обозначения образцов	Мольное соотношение реагентов в расчете на 1 моль $Zr(OC_3H_7)_4$			
	растворитель (iPrOH)	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
Zr_Cч_N	11	2	0	0,8
Zr_Cч_N_SO4_5	11	2	0,05	0,8
Zr_Cч_N_SO4_10	11	2	0,1	0,8

Опираясь на методики золь-гель синтеза, представленные в ранее опубликованных работах [120-121] и на наш собственный опыт, нами была также разработана методика золь-гель синтеза высушенных стеклообразных гелей «циркониевых стекол», в которой предусматривалось использование в качестве гидролизующего компонента уксусной кислоты. Синтез гелей осуществляли следующим образом. К раствору, полученному в результате смешения 1 моль  $Zr(OC_3H_7)_4$ , 12 моль  $C_3H_7OH$ , 1,6 моль  $CH_3COOH$ , приливали при постоянном перемешивании водные растворы уксусной кислоты разной концентрации. Известно, что гидролиз в системе «пропилат циркония – вода – уксусная кислота» проходит очень быстро, с образованием плотного геля, достаточно быстро переходящего в осадок состава  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  [122-124]. В результате выявления

оптимального режима золь-гель синтеза (подбора концентраций исходных реагентов, температуры синтеза и времени гелеобразования до наступления синерезиса) мы получили данные, представленные на рисунке 2.3.

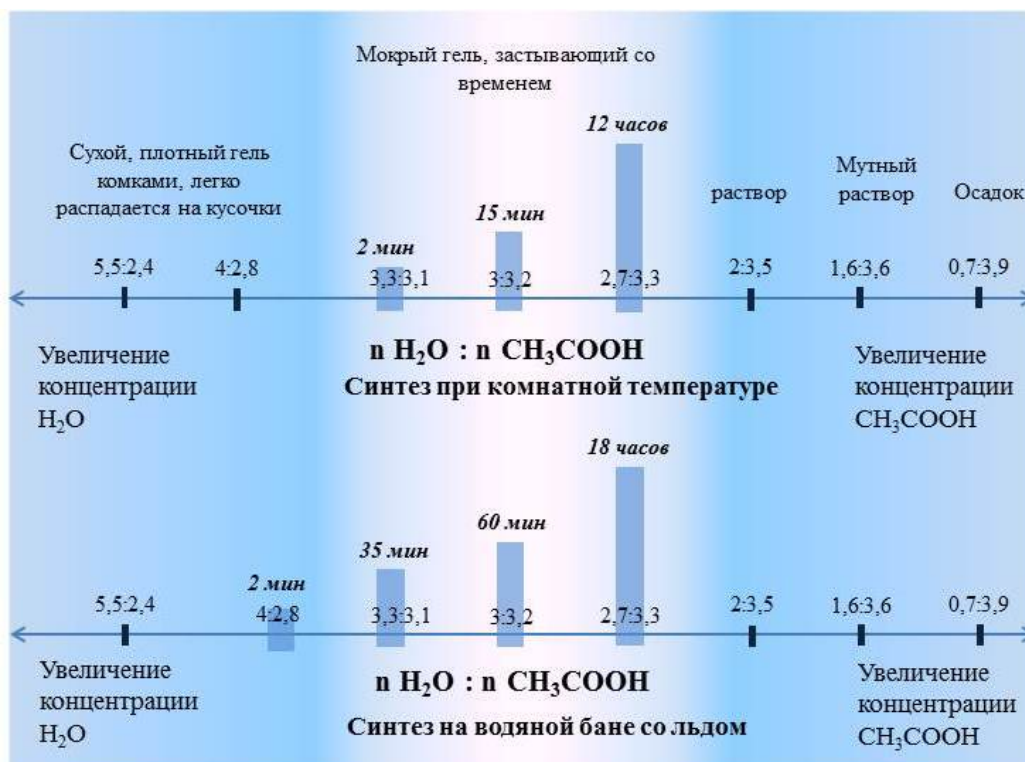


Рисунок 2.3. Влияние соотношения воды и уксусной кислоты на длительность гелеобразования.

Таким образом, в результате анализа экспериментальных данных были выбраны соотношения исходных реагентов и температурный режим золь-гель синтеза, оптимальные для получения однородного прозрачного геля, который со временем в результате сушки (режим представлен на рисунке 2.2) может превращаться в прозрачную стеклообразную массу. Образцы «циркониевых стекол», имеющих уксуснокислую предысторию, представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Условия синтеза стеклообразных монолитов на основе  $ZrO_2$  полученных в присутствии  $CH_3COOH$

Условные обозначения образцов	Мольное соотношение реагентов в расчете на 1 моль $Zr(OC_3H_7)_4$			Объемное отношение $H_2O$ к $CH_3COOH$
	Растворитель (iPrOH)	$H_2O$	$CH_3COOH$	
Zr_C_Ac	12	-	1,6	-

Zr_C_Ac_1:2	12	2,7	3,3	1:2
Zr_C_Ac_4:7	12	3	3,2	4:7
Zr_C_Ac_2:3	12	3,3	3,1	2:3
Zr_C_Ac_1:1	12	4	2,8	1:1
Zr_C_Ac_4:7_лед*	12	3	3,2	4:7
Zr_C_Ac_2:3_лед*	12	3,3	3,1	2:3
Zr_C_Ac_1:1_лед*	12	4	2,8	1:1

\* синтез на водяной бане со льдом

### 2.1.3. Получение аэрогелей на основе $ZrO_2$ золь-гель методом

Синтез аэрогелей на основе аморфного диоксида циркония осуществляли с помощью установки для сверхкритической сушки веществ (Лаборатория новых синтетических методов, ИФАВ РАН, Черноголовка), схема которой приведена на рис. 2.4.

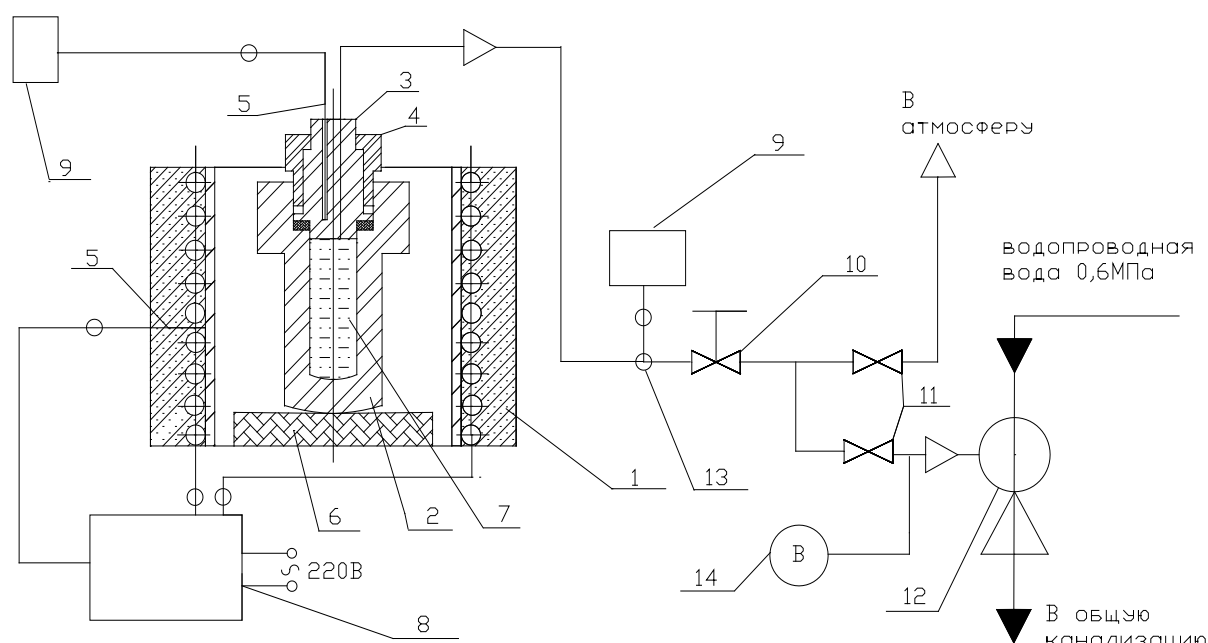


Рисунок 2.4. Схема установки для сверхкритической сушки гелей, полученных в результате золь-гель синтеза на основе пропилата циркония (IV). Обозначения: 1 – печь сопротивления, 2 – автоклав, 3 - крышка автоклава, 4 - зажимная гайка, 5 – термопара, 6 - керамическая плитка, 7 – сверхкритический флюид, 8 – контроллер температуры печи, 9 – цифровой индикатор, 10 – запорный вентиль, 11 – шаровой кран, 12 – водоструйный насос, 13 – датчик давления, 14 – вакуумметр.

Аморфный гель на основе диоксида циркония получали по методике, предложенной в работе [119] путем смешения исходных компонентов в мольном соотношении:  $1 \text{ Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : 11 \text{ n-C}_3\text{H}_7\text{OH} : 1,2 \text{ HNO}_3 : 2 \text{ H}_2\text{O}$ . Золь, переходящий в гель в течение 1-3 мин, выдерживали 24 ч при комнатной температуре, после чего его выдавливали из емкости, в которой он находился и промывали различными растворителями (этанолом, гексафторизопропанолом, диэтиловым эфиром и др.), в течение 5 дней, заменяя растворитель на новый раз в сутки. Промытые гели сушили в сверхкритических условиях, в таблице 2.6 представлены данные для образцов серии 1. Для этого стеклянную пробирку, с находящимся в растворителе гелем, помещали в металлический автоклав и медленно нагревали в печи до заданной температуры, которая определяется природой растворителя (данные представлены в таблице 2.5). По достижении заданной температуры герметично закрытый автоклав с образцом выдерживали 1 час, после чего приоткрывали клапан и выпускали флюид (газообразный растворитель). Образец аэрогеля извлекали из автоклава после охлаждения системы до комнатной температуры.

Таблица 2.5. Критические параметры сушки аэрогелей (температура и давление), при которых растворитель переходит в состояние флюида [125-129]

№	Растворитель	Ткр, °С	Ркр, бар	Литературный источник
1.	Ацетон	234,9	47,0	[125]
2.	Гексафторизопропанол	189,0	37,3	[126]
3.	Диэтиловый эфир	193,4	36,1	[127]
4.	Метанол (абс.)	239,4	81,0	[125]
5.	Метилтретбутиловый эфир	224,1	34,3	[128, 129]
6.	Этанол (абс.)	243,0	63,8	[125]

По аналогии с предыдущей серией (гели получены в присутствии азотной кислоты), была синтезирована серия образцов аэрогелей, в которые в качестве гелирующего компонента и катализатора добавляли уксусную кислоту. Гели, идентичные гелям из которых получали образцы стекол  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{Ac}_z$  4:7,  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{Ac}_z$  2:3 и  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{Ac}_z$  1:1 (смотри раздел 2.2.2.), также помещали в растворитель и многократно промывали (с заменой растворителя раз в сутки, 5 раз), далее сушили в сверхкритических условиях (серия 2).



Для сравнения некоторых физико-химических свойств и каталитической активности образцов ксерогелей и сульфатированных аэрогелей, был проведен золь-гель синтез по ранее опубликованной методике [119] (таблица 2.6, серия 3).

В таблице 2.6 представлены условия сверхкритической сушки и состав полученных образцов аэрогелей.

Таблица 2.6. Маркировка образцов и соотношение компонентов при золь-гель синтезе аэрогелей на основе  $ZrO_2$ , а также параметры их сверхкритической сушки

№ серии	Условные обозначения образцов	Мольное соотношение реагентов в расчете на 1 моль $Zr(OC_3H_7)_4$	Растворитель, в котором промывался и сушился гель	T, °C	P, бар
1	Zr_A_N_acetone	11 н- $C_3H_7OH$ , 1,2 $HNO_3$ 2 $H_2O$ 0,05 или 0,1 $H_2SO_4$ (для образцов с*)	Ацетон	240-250	50-55
1	Zr_A_N_HFIP		Гексафторизопропанол	210-215	45-50
3	Zr_A_N_HFIP_5S*		Гексафторизопропанол	210-215	45-50
3	Zr_A_N_HFIP_10S*		Гексафторизопропанол	210-215	45-50
1	Zr_A_N_Et <sub>2</sub> O		Диэтиловый эфир	210-220	50-60
3	Zr_A_N_Et <sub>2</sub> O_5S*		Диэтиловый эфир	210-220	50-60
3	Zr_A_N_Et <sub>2</sub> O_10S*		Диэтиловый эфир	210-220	50-60
1	Zr_A_N_MeOH		Метанол (абсолютный)	-	
1	Zr_A_N_Me-t-Bu_ether		Метилтретбутиловый эфир	240-250	45-50
1	Zr_A_N_EtOH		Этанол (абсолютный)	260-270	75-90
3	Zr_K_N_5S*		Не промывался	230	1
3	Zr_K_N_10S*		Не промывался	230	1
1	Zr_K_N_EtOH		Этанол (абсолютный), на воздухе	230	1
2	Zr_A_Ac_4:7_EtOH		12 н- $C_3H_7OH$ , 3,2 $CH_3COOH$ 3 $H_2O$ 0,05 или 0,1 $H_2SO_4$ (для	Этанол (абсолютный)	260-270
2	Zr_A_Ac_4:7_HFIP	Гексафторизопропанол		-	
2	Zr_A_Ac_4:7_Et <sub>2</sub> O	Диэтиловый эфир		210-220	50-60
3	Zr_A_Ac_4:7_Et <sub>2</sub> O_5S*	Диэтиловый эфир		210-220	50-60

3	Zr_A_Ac_4:7_Et2O _10S*	образцов с*)	Диэтиловый эфир	210-220	50-60
3	Zr_A_Ac_4:7_HFIP _5S*		Гексафторизопропанол	-	
3	Zr_A_Ac_4:7_HFIP _10S*		Гексафторизопропанол	-	
3	Zr_K_Ac_4:7_5S*		Не промывался	230	1
3	Zr_K_Ac_4:7_10S*		Не промывался	230	1
2	Zr_A_Ac_2:3_EtOH	12 н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН, 3,1 CH <sub>3</sub> COOH 3,3 H <sub>2</sub> O	Этанол (абсолютный)	260-270	75-90
2	Zr_A_Ac_1:1_EtOH	12 н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН, 2,8 CH <sub>3</sub> COOH 4 H <sub>2</sub> O	Этанол (абсолютный)	260-270	75-90
2	Zr_A_Ac_EtOH**	12 н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН, 1,6 CH <sub>3</sub> COOH	Этанол (абсолютный)	260-270	75-90

\* 5S и 10S – сульфатированные образцы, 5 мольн.% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и 10 мольн.% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> соответственно; концентрированная серная кислота добавлялась в реакционную смесь вместе с другими реагентами.

\*\* золь-гель синтез был проведен без добавления H<sub>2</sub>O.

С целью определения температур кристаллизации и фазовых превращений для аэрогелей на основе диоксида циркония некоторые образцы были подвергнуты температурной обработке – серия 4 (таблица 2.7).

Таблица 2.7. Образцы отожженных аэрогелей, их условные обозначения и значения температур отжига

№ серии	Условные обозначения образцов	Температура отжига, С
4	Zr_A_N_HFIP_400	400
4	Zr_A_N_HFIP_500	500
4	Zr_A_N_HFIP_600	600
4	Zr_A_N_Et2O_400	400
4	Zr_A_N_Et2O_500	500
4	Zr_A_N_Et2O_600	600
4	Zr_A_N_Me-t-Bu_ether_400	400

4	Zr_A_N_Me-t-Bu_ether_500	500
4	Zr_A_N_Me-t-Bu_ether_600	600
4	Zr_A_N_EtOH_400	400
4	Zr_A_N_EtOH_500	500
4	Zr_A_N_EtOH_600	600

Измельченные в порошок аэрогели нагревали в атмосфере воздуха, в муфельной печи марки СНОЛ с цифровым контроллером, с режимом нагрева – 1,5 ч для достижения заданной температуры и 5 ч выдерживали при температуре 400, 500 или 600°C.

## 2.2. Синтез кремнезелей, содержащих соединения платины и палладия

Исходя из имеющегося опыта [76], синтез зелей диоксида кремния осуществляли путем медленного кислотного, в присутствии HCl, гидролиза тетраэтоксисилана (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, ТЭОС, осч). Соединения платины и палладия, в виде их оксидов (а именно PtO<sub>2</sub> и PdO), а также металлов – Pt и Pd, получали из гексахлорплатиновой кислоты (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, ТУ 6-09-2026) и хлорида палладия (PdCl<sub>2</sub>, безводный, ТУ 6-09-2025-86). Соли металлов растворяли в этаноле (98 масс.%), с концентрацией 0,154 М для Pt<sup>+4</sup> и 0,113 М для Pd<sup>+2</sup>, соответственно, далее «заготовки» растворов вносили в этанольно-бутанольный раствор прекурсора ТЭОСа. После тщательного перемешивания получали результирующий платино(палладий)содержащий кремнезоль, созревание зелей длилось от 1 недели до нескольких лет (смотри таблицу 2.8).

Таблица 2.8. Маркировка образцов и соотношение компонентов реакции при золь-гель синтезе кремнезелей, содержащих соединения платины и палладия

Условное обозначение образцов	Расчетное соотношение PtO <sub>2</sub> и (или) PdO к SiO <sub>2</sub> масс.% (по синтезу)*	Концентрация ТЭОС в исходном растворе, об.%	Мольное соотношение Pt:Pd:Si, моль	Длительность созревания зелей	Температура сушки/дополнительной термобработки, °С
платиносодержащий кремнезоль					
60Pt/40Si/3	60:40	3	1:0:2,5	1 неделя	250/-
60Pt/40Si/1	60:40	1	1:0:0,83	1 неделя	250/-

20Pt/80Si/3	20:80	3	1:0:15	1 неделя	250/-
20Pt/80Si/1	20:80	1	1:0:5	1 неделя	250/-
20Pt/80Si/5	20:80	5	1:0:25	2 недели	250/-
20Pt/80Si/10	20:80	10	1:0:50	2 недели	250/-
20Pt/80Si/20	20:80	20	1:0:100	2 недели	250/-
20Pt/80Si/3-450	20:80	3	1:0:15	5 недель	250/450
20Pt/80Si/3-550	20:80	3	1:0:15	5 недель	250/550
20Pt/80Si/1-450	20:80	1	1:0:5	5 недель	250/450
20Pt/80Si/1-550	20:80	1	1:0:5	5 недель	250/550
60Pt/40Si/3-450	60:40	3	1:0:2,5	5 недель	250/450
60Pt/40Si/3-550	60:40	3	1:0:2,5	5 недель	250/550
60Pt/40Si/1-450	60:40	1	1:0:0,83	5 недель	250/450
60Pt/40Si/1-550	60:40	1	1:0:0,83	5 недель	250/550
60Pt/40Si/3-old	60:40	3	1:0:2,5	6 лет	250/-
60Pt/40Si/1-old	60:40	1	1:0:0,83	6 лет	250/-
20Pt/80Si/3-old	20:80	3	1:0:15	6 лет	250/-
20Pt/80Si/1-old	20:80	1	1:0:5	6 лет	250/-
палладийсодержащий кремнезоль					
1Pd/99Si/3	1:99	3	0:1:201	1 неделя	250/-
3Pd/97Si/3	3:97	3	0:1:66	1 неделя	250/-
5Pd/95Si/3	5:99	3	0:1:39	1 неделя	250/-
10Pd/90Si/3	10:90	3	0:1:18	1 неделя	250/-
20Pd/80Si/3	20:80	3	0:1:8	1 неделя	250/-
платина(палладий)содержащий кремнезоль					
20Pt/1Pd/79Si/3	20:1:79	3	11:1:161	1 неделя	250/-
20Pt/3Pd/77Si/3	20:3:77	3	4:1:52	1 неделя	250/-
20Pt/5Pd/75Si/3	20:5:75	3	2:1:30	1 неделя	250/-
20Pt/10Pd/70Si/3	20:10:70	3	1:1:14	1 неделя	250/-
20Pt/20Pd/60Si/3	20:20:60	3	1:2:11	1 неделя	250/-
1Pt/3Pd/96Si/3	1:3:96	3	1:5:364	1 неделя	250/-
1Pt/5Pd/94Si/3	1:5:94	3	1:9:356	1 неделя	250/-
1Pt/10Pd/89Si/3	1:10:89	3	1:19:337	1 неделя	250/-
1Pt/20Pd/79Si/3	1:20:79	3	1:37:299	1 неделя	250/-

\* количество соли металла и ТЭОС для приготовления платино(палладий)содержащего кремнезоля рассчитывалось исходя из предположения, что в результате формирования пленки (или ксерогеля, т.е. после удаления всех растворителей) в сухом продукте остаются только два оксида – кремнезем  $\text{SiO}_2$  и оксид(ы) металла(ов)  $\text{PtO}_2$  или  $\text{PtO}_2/\text{PdO}$ .

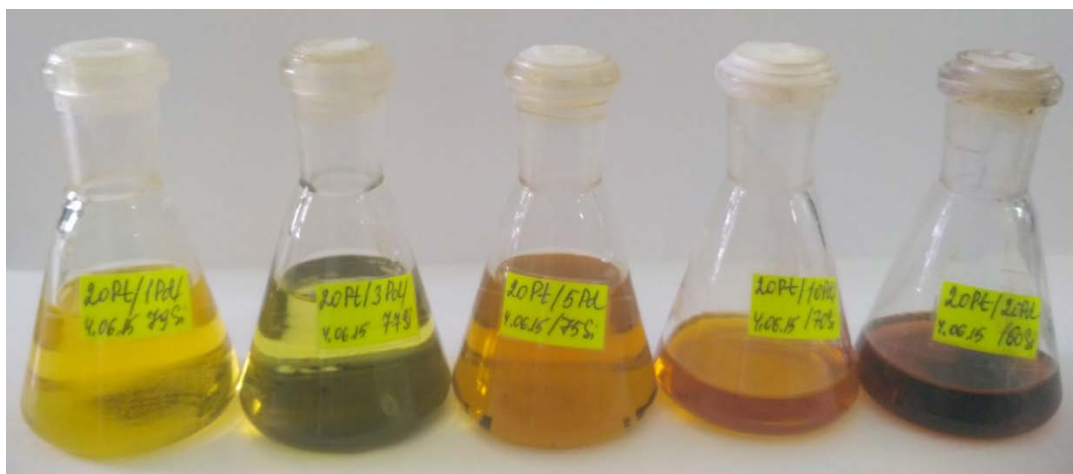


Рисунок 2.5. Кремнезоли, допированные соединениями платины и палладия в различном концентрационном соотношении.

### 2.2.1. Формирование силикатных покрытий, содержащих соединения платины и палладия

Созревшие золи (т.е. золи, которые приобрели пленкообразующие свойства) наносили на предварительно очищенные в спиртовых растворах подложки из монокристаллического кремния или стекла методом центрифугирования при скорости вращения 2500 об/мин (центрифуга CP-60LN). При этом первая серия образцов была получена из золь, выдержанных в течение 2 недель, образцы второй и третьей серии получали из золь аналогичных составов, которые выдерживали в течение 52-х недель (1 год) при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  и 312-ть недель (6 лет) при температуре  $+5^\circ\text{C}$ . Отметим, что за это время золи стали более вязкими, однако они сохранили свою подвижность и не перешли в гель. Пленки сушили при температуре 130 или  $250^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Некоторые образцы дополнительно отжигали при температуре 450 или  $550^\circ\text{C}$  в муфельной печи (серия LOIP LF-7/13) в течение 3 ч на воздухе.

Синтезированные золи также использовали для нанесения каталитического слоя на углеродную бумагу (марка Toray TGPН 090Т, толщиной 280 мкм). Этот процесс осуществляли методом «разлива», из расчета 0,07 мл золя на  $3\text{ см}^2$ , покрытие наносили с одной стороны листа бумаги, сушили на воздухе и фиксировали при температуре  $130^\circ\text{C}$ .

## ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

### 3.1. Феноменологические наблюдения

#### 3.1.1. Контроль процесса гелеобразования

Контроль процесса созревания золя и образования геля осуществлялся с помощью визуального метода, фиксировалась потеря подвижности жидкости, прозрачность и цвет.

#### 3.1.2. Контроль состояния поверхности покрытий

Качество наносимых пленок оценивалось визуально по интерференционной окраске пленок. В момент формирования покрытия по монотонно расходящимся «кольцам Ньютона» фиксировалась однородность и толщина образующегося слоя в радиальном направлении, а далее по цвету поверхности покрытия (голубой, сиреневый, зеленый и т.д.), предварительно определялась примерная толщина пленки.

### 3.2. Микроскопия

#### 3.2.1. Оптическая микроскопия

Исследование поверхности пленок на макроуровне было выполнено с помощью цифрового оптического (светового) микроскопа LCDMicro (Bresser) с кратностью увеличения в 400 раз и светодиодной подсветкой (зеленый светофильтр), окуляр совмещен с цифровой камерой на 8 Мпикс с максимальным разрешением 3264×2448.

#### 3.2.2. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Микрофотографии поверхности образцов диоксида циркония были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 с высокоразрешающей электронной автоэмиссионной колонной GEMINI (катод Шоттки, пространственное разрешение 2,5 нм при 1 кВ). С помощью приставки EDX Oxford

Instruments был осуществлен элементный анализ некоторых образцов (ИОНХ РАН, Москва, Россия).

Морфологию поверхности образцов пленок определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Merlin при ускоряющем напряжении 10 кВ (СПбГУ, МРЦ «Нанотехнологии», Санкт-Петербург, Россия) и SUPRA 55VP (Carl Zeiss, Germany), регистрация снимков проводилась при помощи детектора обратно-отраженных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ (ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия).

### **3.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)**

Структурные свойства образцов исследовали с помощью просвечивающих электронных микроскопов Zeiss Libra 200FE с детектором энергетической дисперсии X-Max (СПбГУ, МРЦ «Нанотехнологии», Санкт-Петербург, Россия) и Titan 80–300, оснащенного корректором сферической аберрации зонда и CCD-камерой, при ускоряющем напряжении 300 кВ (НИЦ КИ, Москва, Россия). Микрофотографии обрабатывали с помощью программного пакета Digital Micrograph® Gatan Version 3.20.1314.0 [130] через Фурье преобразование (FFT) с целью получения информации о межплоскостном расстоянии в кристаллитах наночастиц.

### **3.2.4. Атомно-силовая микроскопия (АСМ)**

Исследование микрорельефа поверхности пленок осуществляли с помощью атомного силового микроскопа Solver Bio (NT-MDT, Зеленоград, Россия) кантилевером  $\mu\text{pC01S}$  (AIST-NT, Россия) с радиусом кривизны  $\leq 10$  нм, в контактном режиме сканирования на воздухе; константа жесткости  $\sim 0,05$  Н/м, скорость сканирования 0,8 Гц и NTEGRA Prima с кантилевером NSG10 (NT-MDT SI, Зеленоград, Россия) в прерывисто-контактном режиме сканирования на воздухе.

## **3.3. Термический анализ**

Термический анализ образцов осуществляли с помощью системы термогравиметрического анализа дериватографа Pyris Diamond TG/DTA (Perkin Elmer), в воздушной атмосфере, в диапазоне температур 20–800°C, скорость нагрева образцов составляла 5°C/мин.

Дифференциальнотермический анализ с фиксацией состава выделяющихся при термолизе газов проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в диапазоне температур 20-1000°C на воздухе, скорость нагрева образцов составляла 10°C/мин.

### **3.4. Спектроскопия**

#### **3.4.1. Спектроскопия**

Состав гелей на основе диоксида кремния и соединений платины и/или соединений палладия исследовали с помощью спектроскопии в УФ и видимой области. Оптические спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 190 - 600 нм, гели наносили на кварцевые подложки, некоторые высушивали в виде тонких пленок и отжигали при температуре 130 или 250°C в течение 30 минут.

#### **3.4.2. Рамановская спектроскопия**

Рамановские (КР) спектры регистрировали на спектрометре Renishaw inVia Reflex при комнатной температуре. Образец (в виде порошка) помещали в конфокальную плоскость микроскопа, куда в пятно диаметром порядка 1 мм фокусировалось непрерывное излучение Ar-лазера с длиной волны возбуждения 514 нм и мощностью 20 мВт. Измерения спектров проводили в геометрии обратного рассеяния. В качестве детектора использовали CCD-камеру (576×384 пикселей).

#### **3.4.3. Метод спектрофотометрии**

Спектры оптического поглощения «циркониевых стекол» регистрировали при помощи спектрометра OceanOptics QE-65000 с использованием однолучевой схемы, в качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу НРХ-2000, съемку производили в диапазоне длин волн от 450 до 1000 нм с шагом 0,79 нм.



### 3.4.4. Методы рентгеновской спектроскопии поглощения, EXAFS (спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения) и XANES (около пороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения)

Измерения были выполнены на станциях Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» в геометрии пропускания с использованием двухкоординатного детектора ImagingPlate. Обработку и моделирование спектров проводили с помощью специализированных программ.

### 3.5. Рентгенофазовый и рентгенографический анализ

Рентгенофазовый анализ образцов на основе аморфного  $ZrO_2$  проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 ( $CuK\alpha$ -излучение) при скорости вращения гониометра  $2^\circ/2\theta/\text{мин}$ , от  $2^\circ$  до  $80^\circ 2\theta$ , рабочее напряжение 45 кВ, ток 250 мА.

Рентгенофазовый анализ образцов кремнеземных гелей, содержащих платину и палладий, проводили с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра D8-Advance «Bruker» ( $CuK\alpha$ -излучение). Съёмку образцов проводили в диапазоне от  $5^\circ$  до  $90^\circ (2\theta)$  с шагом  $0,0225^\circ$ , рабочее напряжение 40 кВ, ток 40 мА.

Для получения рентгенограмм пленок, содержащих платину и палладий, применялся метод рентгеновской дифракции при скользящем падении рентгеновского пучка (GiXRD) на дифрактометре Rigaku SmartLab ( $CuK\alpha$ , 45 kV, 200 mA)  $CuK\alpha$ -излучение, рабочее напряжение 45 кВ, ток 200 мА (ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина, Россия).

Для расшифровки дифрактограмм использовали банк данных JCPDS [131].

Рентгенографический метод (РГА) использовали для определения важной количественной характеристики структуры синтезированных образцов гелей, ксерогелей и аэрогелей – размера областей когерентного рассеяния ( $D_{OКР}$ ,  $D_{hkl}$ ). Расчет  $D_{OКР}$  проводили по формуле Дебая - Шеррера [132, 133]

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{[\beta_{hkl}(2\theta) - s] \cos \theta}, \quad (3.1)$$

где  $\theta$  – положение максимума пика,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения  $CuK\alpha$  (0.154056 нм),  $\beta_{hkl}$  – полное физическое уширение дифракционного максимума,  $s$  – инструментальное уширение (0.10). Значение константы Шеррера (K) принимали равным 1. Для определения значения  $\beta$  после вычета фона проводили математическое описание

профиля рентгеновских пиков с помощью псевдо-функций Фойгта в программе OriginPro 7.5. Относительная погрешность определения размеров ОКР составила 10%.

Содержание моноклинной (m-ZrO<sub>2</sub>) и тетрагональной (t-ZrO<sub>2</sub>) модификаций диоксида циркония в полученных образцах по данным рентгеновской дифракции определяли с использованием следующих соотношений [134]:

$$x = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(111)}, \quad (3.2)$$

$$V_m = \frac{1.311x}{1 + 0.311x} \quad (3.3)$$

$$V_t = 1 - V_m \quad (3.4)$$

где  $I_m(\bar{1}11)$ ,  $I_m(111)$  - интегральные интенсивности дифракционных максимумов  $\bar{1}11$  и  $(111)$  m-ZrO<sub>2</sub>,  $I_t(111)$  - интегральная интенсивность максимума  $(111)$  t-ZrO<sub>2</sub>,  $V_m$  и  $V_t$  - объемные доли моноклинной и тетрагональной модификаций диоксида циркония в анализируемых образцах.

### 3.6. Метод низкотемпературной адсорбции газов

Измерения удельной площади поверхности ксерогелей, гелей и аэрогелей на основе аморфного ZrO<sub>2</sub> проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (Катакон, Россия), предварительно все образцы измельчали в порошок в агатовой ступке. В качестве газа-носителя использовали азот марки А. Перед измерениями образцы дегазировали при 150°C на воздухе в течение 30 минут. На основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности образцов с использованием модели Брюнауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по 8 точкам.

### 3.7. Спектральная эллипсометрия

Оптические характеристики стеклообразных сухих гелей на основе ZrO<sub>2</sub> были определены с использованием спектрального эллипсометра UVISEL 2 HORIBA (Horiba Scientific, Japan). Для получения эллипсометрических данных был синтезирован образец геля с одной абсолютно плоской гранью. Спектры оптического пропускания и отражения были измерены в диапазоне длин волн от 207 до 2067 нм (соответственно, 6,0 - 0,6 эВ). Оптические константы были рассчитаны с помощью эллипсометрических данных

программного обеспечения DeltaPsi2 (Horiba Scientific, Japan) с использованием оптических баз данных [135], в расчетах применялось уравнения Френеля для отражения света от плоской границы полубесконечного образца [136].

### 3.8. Томография

Компьютерная микротомография монолитных образцов на основе  $ZrO_2$  выполнена на рентгеновском микротомографе SkyScan 1172 с компьютерным кластером, трехмерные модели образцов были построены с использованием соответствующего программного обеспечения.

### 3.9. Методы малоуглового рассеяния

#### 3.9.1. Метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов (УМУРН)

Измерения МУРН и УМУРН образцов ксерогелей, гелей и аэрогелей на основе диоксида циркония были проведены на установках KWS-1 и KWS-3 (FRM-II реактор, Гархинг, Германия). KWS-1 - это классический малоугловой дифрактометр, работающий в геометрии, близкой к точечной. Измерения проводили на длине волны нейтронов  $\lambda = 4.48 \text{ \AA}$  с  $\Delta\lambda/\lambda=0.1$ . Использование трех дистанций образец-детектор  $SD = 2, 8$  и  $20$  м позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов  $3 \cdot 10^{-3} < q < 0.43 \text{ \AA}^{-1}$ . Рассеянные нейтроны регистрировали двумерным сцинтилляционным позиционно-чувствительным детектором на основе  ${}^6\text{Li}$  ( $128 \times 128$  ячеек с пространственным разрешением  $5 \times 5 \text{ мм}^2$ ).

Установка KWS-3 является малоугловым дифрактометром высокого разрешения, работающим с использованием фокусирующего тороидального зеркала, что позволяет достигать высокого разрешения по переданным импульсам вплоть до  $1 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  [137]. Измерения проводили на длине волны нейтронов  $\lambda = 12.8 \text{ \AA}$  ( $\Delta\lambda/\lambda = 0.2$ ). Использование двух дистанций образец-детектор  $SD = 1$  и  $10$  м позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов  $4 \cdot 10^{-4} < q < 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Рассеянные нейтроны регистрировали двумерным сцинтилляционным позиционно-чувствительным детектором на основе  ${}^6\text{Li}$  (активная зона  $\varnothing = 8.7 \text{ см}$  с пространственным разрешением  $0.36 \times 0.39 \text{ мм}^2$ ).

Образцы размолотых стеклообразных сухих гелей помещали в кварцевую кювету толщиной 1 мм (KWS-1) или зажимали между двумя кварцевыми стеклами (KWS-3). Исходные спектры для каждого интервала по  $q$  корректировали с применением стандартной процедуры [138] с учетом рассеяния арматурой установки и кюветой (кварцевыми стеклами), а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены и приведены к абсолютным значениям путем нормировки на сечение некогерентного рассеяния плексигласа с учетом эффективности детектора [138] и насыпной плотности  $\rho_h$  для каждого из образцов. Все измерения проводили при комнатной температуре. Для предварительной обработки данных использовали программу QtKWS [139].

Анализируемая в данной работе интенсивность МУРН и УМУРН  $I_s(q)$  определялась как:

$$I_s(q) = I(q) - T \cdot I_0(q) \quad (3.5)$$

где  $I(q)$  и  $I_0(q)$  —  $q$ -распределение рассеянных нейтронов после образца и пучка без образца, соответственно, а  $T$  — коэффициент трансмиссии прошедших через образец нейтронов:

$$T = \frac{I(0)}{I_0(0)} = \exp(-\Sigma_{tot} \cdot L) \quad (3.6)$$

где  $\Sigma = \sigma_s + \sigma_a$  — интегральное сечение, включающее ядерное рассеяние  $\sigma_s$  и поглощение  $\sigma_a$ ;  $L$  — толщина образца.

Измеренные значения интенсивности МУРН и УМУРН связаны с законом рассеяния  $S(q)$  следующим соотношением:

$$I_s(q) = I_0 \cdot L \cdot \int F(q - q_1) S(q) dq_1 \quad (3.7)$$

где  $F(q)$  — функция разрешения установки, которая аппроксимировалась функцией Гаусса [140].

Дополнительные измерения УМУРН были проведены на двухкристальном дифрактометре высокого разрешения MAUD (LVR-15 reactor, Prague, Czech Republic) [141]. Дифрактометр MAUD, в отличие от обычных двухкристальных дифрактометров, оборудован упруго изогнутым Si кристалл-анализатором, который позволяет без поворота получить всю кривую рассеяния на однокоординатном позиционно-чувствительном детекторе. Диапазон переданных импульсов  $2 \cdot 10^{-4} < q < 2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ .

Использование комплекса методов ультрамалоуглового и малоуглового рассеяния нейтронов позволило получить полную картину рассеяния образцами на основе диоксида

циркония в диапазоне переданных импульсов  $2 \cdot 10^{-4} < q < 0.43 \text{ \AA}^{-1}$ , что соответствует анализу мезоструктуры в интервале характерных размеров от 10 ангстрем до нескольких микрон.

### 3.9.2. Метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР)

Измерения МУРР были проведены на спектрометре Molecular Metrology SAXS System (Institute of Macromolecular Compounds, Prague, Czech Republic), функционирующим в аксиальной геометрии и использующим генератор микрофокусного рентгеновского излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ нм}$ ) Osmic MicroMax 002, работающий на 45 кВ и 0.66 мА (30 Вт). Спектрометр оснащен 2-х координатным газонаполненным детектором с диаметром активной области 20 см ( $1024 \times 1024$  пикселей с размером пикселя  $0.2 \times 0.2 \text{ мм}^2$ , Gabriel design). Использование расстояния образец-детектор 418 мм позволяло измерять интенсивность рассеяния рентгеновских лучей в диапазоне переданных импульсов  $0.35 < q < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены с учетом эффективности детектора. Все измерения проводили в вакууме при комнатной температуре.

### 3.9.3. Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в скользящей геометрии (GISAXS)

Измерения были проведены на линии ID10 (ESRF, Гренобль, Франция). Монохроматический пучок рентгеновских лучей размером  $10 \times 200 \text{ мкм}$  с длиной волны  $\lambda = 0.56 \text{ \AA}$  падал на поверхность плёнки под малым скользящим углом  $\alpha_i = 0.15^\circ$ . Излучение детектировали двумерным позиционно-чувствительным детектором Pilatus 300K.

### 3.10. Метод рефлектометрии рентгеновского излучения

Для определения толщины и шероховатости синтезированных силикатных пленок был использован метод рефлектометрии рентгеновского излучения, в основе которого лежит эффект полного (или частичного) отражения рентгеновского излучения от границ раздела сред с различной оптической плотностью. Измерения проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ ), переоборудованного для решения рефлектометрических задач, с монохроматическим пучком рентгеновского

излучения (использовался монокристалл Ge (220)), с угловой расходимостью менее нескольких угловых минут, диапазон измеряемых углов от 2 до 5 градусов, площадь поперечного сечения пучка  $0.05 \times 5 \text{ мм}^2$ . Обработку данных проводили с помощью программы Motofit, реализующей алгоритм Абея для расчета коэффициента отражения рентгеновского излучения от тонких пленок [142]. Расчетная модель определялась набором варьируемых параметров: электронной плотностью  $\rho_e$ , средней толщиной слоя  $d$ , среднеквадратичным разбросом точек поверхности слоя  $\sigma$  относительно средней линии раздела фаз ( $\sigma$  характеризует шероховатость поверхности). Методика обработки рефлектометрических данных заключалась в подгонке параметров модели, описывающей исследуемый образец, с последующим вычислением зависимости  $R(q)$ , т.е. сводилась к восстановлению профиля электронной плотности  $\rho_e$  по толщине пленки  $z$ .

### 3.11. Метод спектрометрии RBS (метод резерфордовского обратного рассеяния)

Для определения профилей концентраций ядер различных элементов по глубине образцов пленок использовали метод спектрометрии RBS ионов  ${}^4\text{He}$ . Измерения проводили на ускорителе заряженных частиц ЭГ-5 (ОИЯИ, Дубна), регистрацию обратно рассеянных ионов осуществляли под углом  $170^\circ$  поверхностно-барьерным детектором с энергетическим разрешением 20 кэВ.

### 3.12. Метод циклической вольтамперометрии

Исследование каталитической активности кремнезелей, содержащих платину и палладий, и углеродсодержащих композитов на их основе проводили с помощью метода циклической вольтамперометрии. Измерения проводили с использованием потенциостата Р-8S в трехэлектродной ячейке при скорости развертки потенциала 100 мВ/с в интервале потенциалов  $0 \div 1200 \text{ мВ}$  в 1М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в качестве электрода сравнения использовали серебряный электрод, вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Перевод электрического сигнала в цифровой осуществляли в программе Ps-Pack на персональном компьютере.

Приготовление электродов. Образцы силикатных зелей, содержащих Pt и Pd, наносили на углеродную бумагу (Toray TGPН 280 мкм) размером  $5 \times 1 \text{ см}$  (каталитическая поверхность  $1 \times 3 \text{ см}$ ), с помощью мерной пипетки (объем исходного золя 0,07 мл), сушили над электроплиткой при температуре  $70^\circ\text{C}$  до полного высыхания и фиксировали при температуре  $130^\circ\text{C}$  в течение 15 минут. Стандарт сравнения, а именно каталитические

«чернила», представляющие собой композит на основе катализатора марки E-tek (Pt+C) и раствора смолы «Nafion» (фирма DuPont, марка DE 1020, 10% водная дисперсия) готовили согласно опубликованной ранее методике [143]. Композит на основе гелей, полученных из кремнезольей, содержащих Pt/Pd, и углеродного компонента (побочная фракция из углеродных волокон и нанотрубок при производстве фуллеренов, ПИЯФ НИЦ КИ), готовили также согласно вышеуказанной методике, но вместо воды использовали бутанол-1. «Чернила» и композиты наносили на углеродную бумагу (Toray TGRN 280 мкм), каталитическая поверхность составляла 1×3 см.

### Заключение по главе 3

Таким образом, объектами исследования в данной диссертационной работе являлись золи, гели, ксерогели и аэрогели и пленки, полученные в результате гидролиза и поликонденсации  $Zr(OC_3H_7)_4$  или  $Si(OC_2H_5)_4$ , в том числе в присутствии легирующих соединений Pt и Pd. В процессе исследования варьировали условия золь-гель синтеза и соотношение исходных компонентов, условия гомогенизации и сушки. Для изучения физико-химических процессов, протекающих в золь-гель системах, в процессе их перехода из золя в гель и установления зависимостей «состав-структура-свойства» использовали ряд современных взаимодополняющих методов исследования (таблица 3.1).

Таблица 3.1. Сводная таблица объектов и методов исследования

Объект исследования	Методы исследования
Золи и гели на основе гидратированного $ZrO_2$ и $SiO_2$	Феноменологические наблюдения, Спектроскопия УФ и видимой области
Ксерогели на основе $ZrO_2$	Феноменологические наблюдения, РЭМ, Термический анализ, РФА, БЭТ, МУРН и МУРР
Сухие гели «циркониевые стекла»	Феноменологические наблюдения, РЭМ, Термический анализ, Рамановская спектроскопия,

	<p>Спектрофотометрия (спектры оптического поглощения), EXAFS и XANES, РФА, БЭТ, Спектральная эллипсометрия, Томография, МУРН, УМУРН и МУРР</p>
<p>Аэрогели на основе <math>ZrO_2</math></p>	<p>Феноменологические наблюдения, РЭМ, термический анализ, РФА, БЭТ</p>
<p>Пленки кремнеземные, допированные Pt и Pd</p>	<p>Феноменологические наблюдения, Оптическая микроскопия, АСМ, Рефлектометрия рентгеновского излучения, Метод спектрометрии RBS, GISAXS, РЭМ и ПЭМ, Спектроскопия УФ и видимой области, РФА, БЭТ, Метод циклической вольтамперометрии</p>



## ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ, СТРОЕНИЕМ И СВОЙСТВАМИ КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ЗОЛЕЙ ПРОПОКСИДА ЦИРКОНИЯ

### 4.1. Влияние условий синтеза на процесс формирования золей в растворе и получения сухих гелей

В процессе гидролиза пропоксида циркония в водном растворе и формирования гидратированного  $ZrO_2$  при разных значениях pH были отмечены следующие особенности. Реакционные смеси с pH 2 и 6 были устойчивы к седиментации в течение суток, причем раствор с золем при pH=2 продолжал опалесцировать даже после осаждения с помощью центрифугирования (20000 об/мин, длительность 15 минут). Реакционные смеси с pH 5, 8, 11 и 13 отстаивались в течение 15-20 мин, жидкость над осадком была совершенно прозрачна. Частицы осадка формировались в виде хлопьев.

В реакционных смесях, подвергавшихся УЗ воздействию, мелкодисперсный осадок седиментировал в растворе в течение 3-5 мин. Это объясняется тем, что УЗ способствует ускорению процессов гидролиза, и ускоряет процесс формирования гидратированного  $ZrO_2$  [144, 145].

После высушивания все образцы представляли собой порошки желтовато-белого цвета.

### 4.2. Состояние поверхности ксерогелей на основе $ZrO_2$

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, предложенная методика синтеза ксерогелей приводит к получению образцов с развитой удельной поверхностью. Из результатов, представленных в таблице 4.1 видно, что изменение (увеличение) pH водных растворов контрольной серии образцов не приводит к значительному изменению величины удельной площади поверхности и удельного объема пор. Ранее было установлено [146, 147], что величина  $S_{уд}$  гидратированного  $ZrO_2$ , полученного осаждением из водных растворов неорганических солей, напрямую зависит от величины pH и увеличивается с ее ростом. В случае гидролиза алкоксисоединения циркония в водном растворе, критическими факторами может являться не pH раствора, а стерические эффекты или концентрация прекурсора [148]. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что образцы, синтезированные под действием УЗ, имеют большую площадь

поверхности, однако выраженной зависимости величины площади удельной поверхности  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  при увеличении значения pH не наблюдается.

Таблица 4.1. Величины удельной площади поверхности и удельного объема пор для образцов ксерогелей  $ZrO_2$

Образец	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Образец	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г
Zr_K_2	220±10	0,055±0,06			
Zr_K_5	210±10	0,048±0,06	Zr_K_5_УЗ	250±10	0,064±0,05
Zr_K_6	220±10	0,051±0,05	Zr_K_6_УЗ	250±10	0,056±0,05
Zr_K_8	200±10	0,046±0,07	Zr_K_8_УЗ	230±10	0,053±0,06
Zr_K_11	210±10	0,048±0,05	Zr_K_11_УЗ	220±10	0,052±0,06
Zr_K_13	220±10	0,050±0,05			

Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами, полученными с помощью РЭМ. На рисунке 4.1 видно, что контрольные образцы и образцы с ультразвуковой обработкой имеют развитую поверхность и рыхлую структуру.

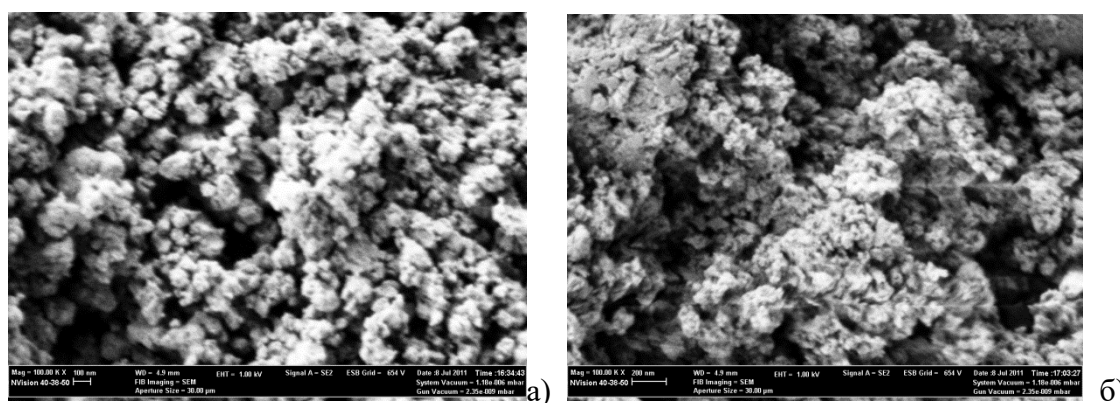


Рисунок 4.1. Микрофотографии поверхности образцов ксерогелей Zr\_K\_8 (а) и Zr\_K\_8\_УЗ (б).

### 4.3. Зависимость мезоструктуры ксерогелей от pH раствора

Золи, а далее полученные из них при высушивании ксерогели  $ZrO_2$ , осажденные при различных значениях pH, являются рентгеноаморфными. На рисунке 4.2 приведена

типичная дифрактограмма ксерогеля, полученного при осаждении гидратированного диоксида циркония при pH=6. На дифрактограммах всех образцов присутствуют два сильно уширенных пика: ярко выраженный при  $30^\circ$  и более сглаженный при  $50-60^\circ 2\theta$ . Возможно, эти максимумы отражают наличие ближнего порядка для атомов Zr, т.к. гидратированный диоксид циркония имеет склонность к образованию циклических тетрамеров со связями Zr-Zr и Zr-O(H) [149].

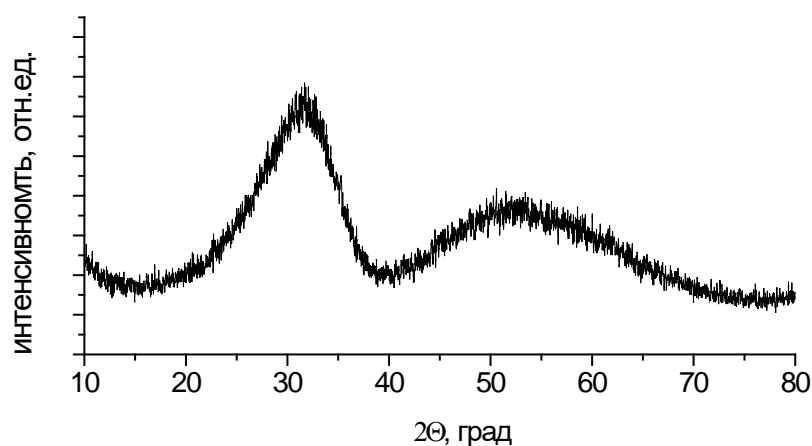


Рисунок 4.2. Рентгенограмма образца ксерогеля  $ZrO_2$ , полученного при pH=6.

Термограммы всех образцов ксерогелей практически идентичны, на рисунке 4.3 в качестве примера приведены зависимости изменения массы и термического эффекта для образцов Zr\_K\_2 и Zr\_K\_5.

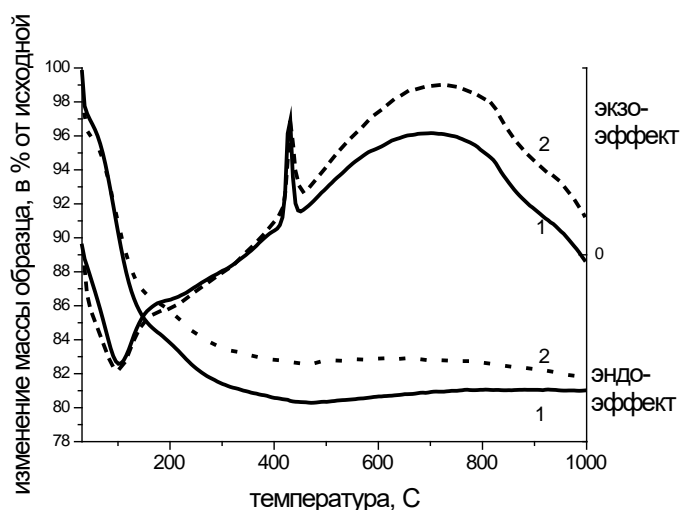


Рисунок 4.3. Термограммы и кривые дифференциально-термического анализа образцов ксерогелей диоксида циркония (образцы: 1 - Zr\_K\_2, 2 - Zr\_K\_5).

Из литературных источников [150, 151] известно, что термическое разложения гидратированного диоксида циркония протекает в несколько стадий: на первой (50 -

150°C) происходит потеря адсорбированной воды; на второй и третьей (150 - 240°C и 240 - 430°C) происходит удаление структурированной, химически связанной воды, органических соединений (спиртовых остатков) и различных соединений азота при разложении нитро-групп, что подтверждается данными дифференциально-термического анализа, совмещенного с анализом состава выделяющихся газов (приложение 1). Из результатов термического анализа видно, что общая потеря массы образцов составляет порядка 18 - 19 %. Опираясь на эти экспериментальные данные, можно произвести расчет формулы гидратированного ксерогеля диоксида циркония:  $ZrO_2 \cdot 1.5 H_2O$  (для образца Zr\_K\_2) или  $ZrO_2 \cdot 1.6 H_2O$  (для образца Zr\_K\_5). Кристаллизация диоксида циркония наблюдается при температуре 430°C для всех образцов, независимо от того, в какой среде они были гидролизованы, и сопровождается ярко выраженным экзотермическим эффектом. После 450°C наблюдается незначительная потеря массы, а широкий экзотермический пик в диапазоне от 500 до 900°C указывает на образование наноразмерных кристаллов  $ZrO_2$  (этот динамический процесс не может дать резкого пика при небольшом тепловом эффекте, отражающем кристаллизацию в наномасштабе) [152].

Опираясь на анализ масс-спектров (приложение 1, рисунок 4.7 и 4.8) образцов Zr\_K\_2 и Zr\_K\_5, можно сделать вывод об удалении достаточно большого количества воды (массовые числа 18 и 17) на первой стадии термолиза, и различных соединений азота, в т.ч. и оксидов  $NO_2$ ,  $N_2O$  и  $NO$  (масс. числа 30, 44) при температуре 100 - 430°C, вплоть до момента кристаллизации  $ZrO_2$ . Вопрос выделения  $CO_2$ , остается недоказанным, т.к. основной пик масс-спектра углекислого газа ( $m/z=44$ ) имеет то же значение, что и пик радикала  $N_2O^+$ , а интенсивность пиков с  $m/z$  28 и 16 на фоне остальных газов не прослеживается.

#### **4.4. Зависимость мезоструктуры ксерогелей от ультразвукового воздействия**

Как было установлено ранее [146, 149], порошки ксерогелей гидратированного  $ZrO_2$ , полученные в результате осаждения из водных растворов солей или алкоксисоединений, являются рентгеноаморфными. На рисунке 4.4 приведены типичные дифрактограммы ксерогелей, полученные при осаждении при  $pH=6$  в условиях УЗ обработки и без нее.

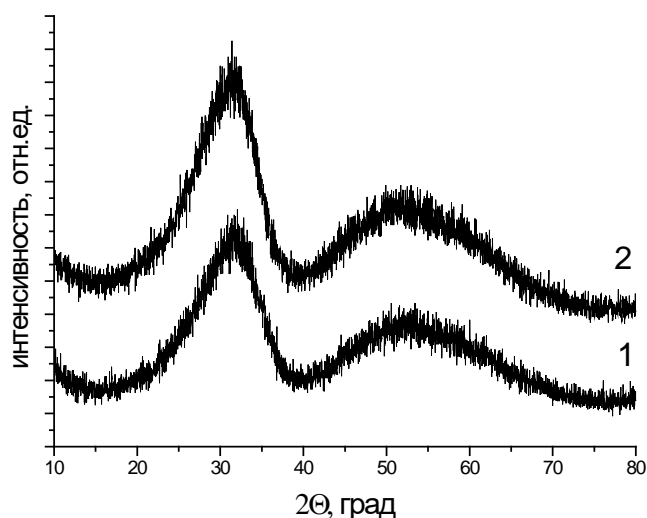


Рисунок 4.4. Рентгенограммы образцов ксерогелей  $ZrO_2$  (образцы: 1 - Zr\_K\_6, 2 - Zr\_K\_6\_УЗ).

Видно, что УЗ воздействие не оказывает существенного влияния на степень кристалличности гидратированного  $ZrO_2$ .

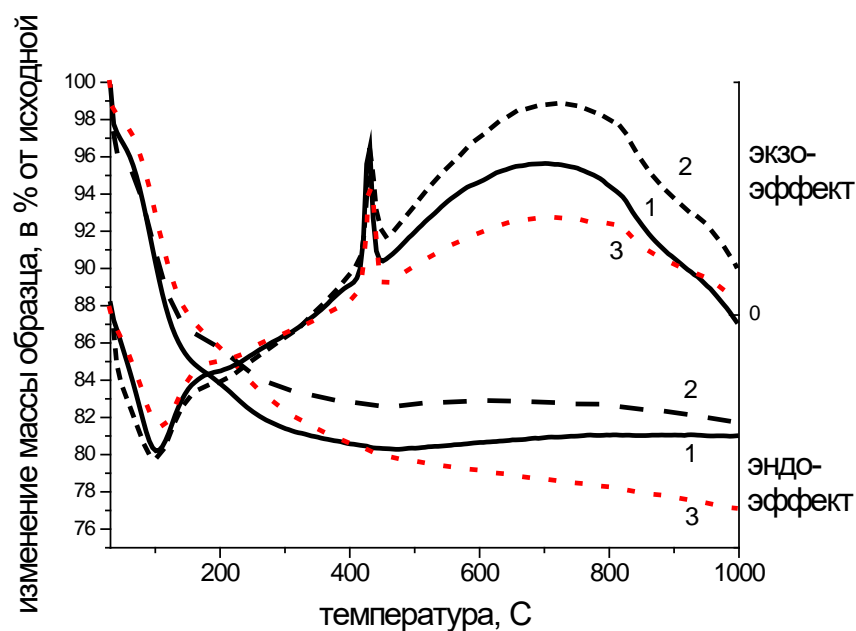


Рисунок 4.5. Термограммы и данные дифференциально-термического анализа образцов ксерогелей  $ZrO_2$  (образцы: 1 - Zr\_K\_2; 2 - Zr\_K\_5; 3 - Zr\_K\_8\_УЗ).

Потеря массы образца Zr\_K\_8\_УЗ, синтезированного под действием УЗ, несколько больше, чем у образцов Zr\_K\_2 и Zr\_K\_5, и составляет около 23%. Это явление, по-

видимому, связано как с изменением pH среды осаждения, так и с влиянием УЗ [146, 149]. Формула гидратированного диоксида циркония имеет вид  $ZrO_2 \cdot 2 H_2O$ .

Масс-спектры отходящих газов для образца Zr\_K\_8\_УЗ в целом идентичны таковым для образцов Zr\_K\_2 и Zr\_K\_5, но в отличие от них на рисунке 4.9 (приложение 1) появляются два пика для молекул с массовым числом 12 и 44, соответствующих удалению углеродсодержащих продуктов при температуре 100 - 120°C.

С целью уточнения микро- и мезоструктуры ксерогелей на основе гидратированного  $ZrO_2$  использовали комплекс взаимодополняющих методов МУРН, УМУРН и МУРР. Подробное описание методики эксперимента и расчёты, проведенные на основе экспериментальных данных, представлены в работе [149]. На рисунке 4.6 приведены экспериментальные значения зависимости сечения рассеяния  $d\Sigma(q)/d\Omega$  нейтронов от переданного импульса  $q$  для образцов ксерогелей, синтезированных при различных pH осаждения, в том числе с УЗ обработкой.

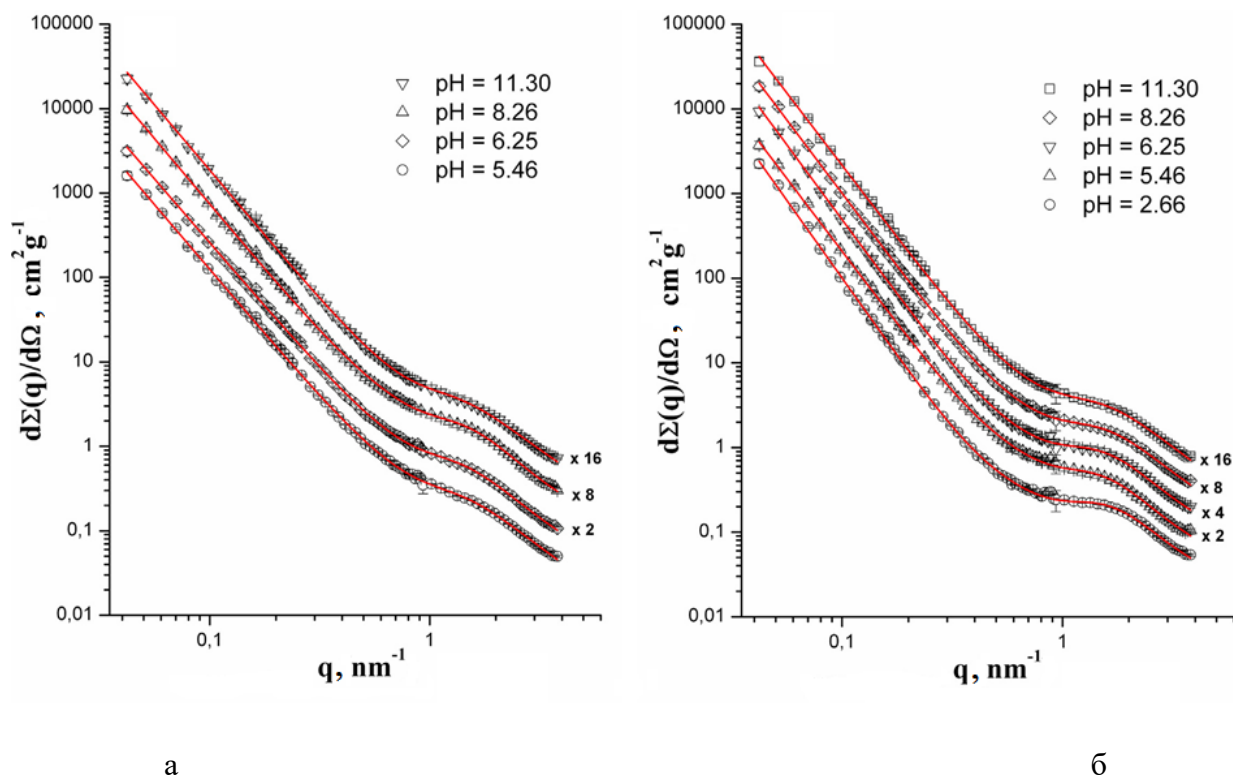


Рисунок 4.6. Зависимости дифференциального сечения  $d\Sigma(q)/d\Omega$  МУРН от переданного импульса  $q$  для образцов аморфного гидратированного  $ZrO_2$ , синтезированных при различных pH, с УЗ обработкой (а) и без нее (б). Сплошные линии - расчетные кривые, полученные в результате фитирования экспериментальных данных.

В диапазоне  $q < 0,8 \text{ nm}^{-1}$  зависимости сечения рассеяния  $d\Sigma(q)/d\Omega$  для всех образцов удовлетворяют степенному закону  $q^{-n}$ . Такая степенная зависимость наблюдается при

широком распределении неоднородностей рассеяния по размерам между характерными размерами  $R_{min}$  и  $R_{max}$ . В данном случае, опираясь на работу [153] и учитывая возможности малоугловой установки, характерный размер неоднородностей, которые можно обнаружить данным методом, находится в диапазоне от нескольких до ~80 нм.

В диапазоне переданных импульсов  $0,8 < q < 2 \text{ нм}^{-1}$  на кривых наблюдается так называемое «плечо», что указывает на наличие небольших неоднородностей (первичных частиц) характерного размера  $r_c$ . Информация о структуре поверхности первичных частиц была получена из анализа данных рассеяния в области  $q > 2 \text{ нм}^{-1}$ , где зависимости сечения рассеяния  $d\Sigma(q)/d\Omega$  для всех образцов удовлетворяют степенному закону  $q^{-m}$ . Значения показателя степени  $m$  лежат в диапазоне от 3,3 до 3,86 для контрольных образцов и от 3,24 до 3,9 для образцов, синтезированных при УЗ воздействии. Соответствующие значения фрактальной размерности поверхности частиц ( $D_{S2} = 6 - m$ ) приведены в таблице 4.2.

Можно сделать вывод, что ксерогели на основе аморфного гидратированного  $\text{ZrO}_2$  состоят из агрегатов с сильно развитой фрактальной поверхностью, которые образованы первичными частицами с характерным  $r_c$  равным 2,5 нм, имеющих также фрактальную поверхность. Размер первичных частиц гидратированного  $\text{ZrO}_2$  не зависит от pH водного раствора, из которого осаждают диоксид циркония или от УЗ обработки.

Все ксерогели имеют высокую фрактальную размерность поверхности агрегатов ( $D_{S1} = 2,3 - 2,6$ ). При увеличении pH раствора, в котором происходит осаждение диоксида циркония, величина  $D_{S1}$  возрастает, достигает максимально возможного значения 3, и это соответствует наиболее разветвленной поверхности. Значение  $D_{S1}$  образцов ксерогелей, подвергавшихся УЗ обработке, не зависят от величины pH.

Таблица 4.2. Параметры мезоструктуры ксерогелей гидратированного  $\text{ZrO}_2$ , осажденных из водных растворов при различных значениях pH и УЗ воздействии, полученные из анализа данных МУРН

Условное обозначение ксерогеля	$D_{S1}$	$D_{S2}$	$r_c$ , нм	Условное обозначение ксерогеля	$D_{S1}$	$D_{S2}$	$r_c$ , нм
Без обработки УЗ				С УЗ			
Zr_K_2	2,35±0,04	2,14±0,06	2,37	-			
Zr_K_5	2,43±0,03	2,32±0,06	2,43	Zr_K_5_УЗ	2,92±0,04	2,58±0,07	2,43
Zr_K_6	2,46±0,03	2,21±0,06	24,7	Zr_K_6_УЗ	2,96 ±0,04	2,76±0,06	2,65

Zr_K_8	2,53±0,04	2,70±0,07	2,44	Zr_K_8_УЗ	2,92 ±0,04	2,10±0,06	2,51
Zr_K_11	2,56±0,04	2,61±0,07	2,36	Zr_K_11_УЗ	2,86 ±0,04	2,43±0,07	2,45

Размер первичных частиц гидратированного диоксида циркония также практически не зависит от условий осаждения, а именно от pH водной среды и применения УЗ; для всех ксерогелей  $r_c$  лежит в диапазоне 2,4-2,6 нм. Агрегаты, образованные при осаждении гидратированного  $ZrO_2$ , имеют почти сферическую форму с относительно гладкой поверхностью (глобулы), тогда как частицы, образующиеся в ультразвуковом поле, бесформенные, сильно агрегированные и обладают довольно развитой фрактальной поверхностью.

#### Заключение по главе 4

- ✓ Ксерогели гидратированного  $ZrO_2$ , осажденные из растворов пропоксида циркония при pH 5, 6, 8 и 11, и ультразвуковой обработке, имеет более развитую поверхность агрегатов, характеризующуюся поверхностной фрактальной размерностью 2,9-3,0, и обладают высокой удельной площадью поверхности (около 240 м<sup>2</sup>/г).
- ✓ Размеры первичных частиц остаются неизменными и не зависят от pH раствора и УЗ обработки реакционной смеси, характерный размер  $r_c$  составляет 2,5 нм.
- ✓ Расчетные брутто-формулы гидратированного диоксида циркония, полученного осаждением при различных значениях pH раствора, можно представить следующим образом:  $ZrO_2 \cdot 1.5 H_2O$  (pH=2),  $ZrO_2 \cdot 1.6 H_2O$  (pH=5) и  $ZrO_2 \cdot 2 H_2O$  (pH=8).



## ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ, СТРОЕНИЕМ И СВОЙСТВАМИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ГЕЛЕЙ («ЦИРКОНИЕВЫХ СТЕКОЛ»), ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ПРОПОКСИДА ЦИРКОНИЯ

### 5.1. Влияние условий синтеза на процесс формирования и свойства стеклообразных гелей на основе $ZrO_2$

На основе проведенных экспериментальных исследований (глава 2), были определены условия получения золь и гелей из  $Zr(OC_3H_7)_4$ , установлены диапазоны соотношений компонентов реакционной смеси, а также режимы сушки, позволяющие получить высушенные объемные образцы прозрачных гелей, исходя из пропоксида циркония. Представляло интерес выявить влияния условий синтеза «циркониевых стекол» на их структуру и физико-химические свойства. Для этого были использованы взаимодополняющие методы и подходы.

Были осуществлены феноменологические наблюдения за свойствами исходных золь и формирующихся продуктов гелеобразования (таблицы 5.1 - 5.3). Для большинства образцов удалось зафиксировать образование геля в результате гидролиза  $Zr(OC_3H_7)_4$  в присутствии  $HNO_3$  и  $CH_3COOH$  в процессе сушки (термическая обработка проведена в режиме, представленном на рисунке 2.2), по разработанной нами методике (таблица 5.1 - 5.2).

Таблица 5.1. Феноменологические наблюдения за процессом гелеобразования золь, полученных гидролизом пропоксида циркония в присутствии  $HNO_3$  в среде различных органических растворителей, в процессе сушки

№ серии	Условное обозначение образца	Агрегатное состояние, цвет, прозрачность, объем, целостность геля в процессе старения		
		1 сутки	26 суток	108 суток
1	Zr_C_N_1V(iPrOH)	жидкость	белый непрозрачный гель, отделение жидкости	красно-коричневый прозрачный монолит
	Zr_C_N_2V(iPrOH)	вязкая жидкость	желтый прозрачный гель, уменьшение в объеме	темно-коричневый прозрачный монолит

	Zr_C_N_4V(iPrOH)	жидкость	желтый прозрачный гель, уменьшение в объеме	красно-коричневый прозрачный монолит
2	Zr_C_N_1V(EtOH)	жидкость	желтовато-белый мутный гель	красно-коричневый прозрачный монолит
	Zr_C_N_2V(EtOH)	жидкость	желтовато-белый мутный гель	красно-оранжевый монолит, рассыпался на куски
	Zr_C_N_4V(EtOH)	вязкая жидкость	желтовато-белый мутный гель	темный красно- коричневый прозрачный монолит
3	Zr_C_N_1V(iPrOH) -лед *	жидкость	желтый прозрачный гель, уменьшился в объеме	желтый прозрачный монолит, растрескивание
	Zr_C_N_2V(iPrOH) - лед	жидкость	желтый прозрачный гель, уменьшился в объеме	желто-оранжевый прозрачный монолит, растрескивание
	Zr_C_N_4V(iPrOH) - лед	жидкость	белый непрозрачный гель, отделение жидкости	желто-оранжевый прозрачный монолит, растрескивание
4	Zr_C_N_1V(EtOH)- лед	жидкость	белый непрозрачный гель	желто-оранжевый прозрачный монолит растрескивание
	Zr_C_N_2V(EtOH)- лед	жидкость	желтовато-белый мутный гель, уменьшение в объеме, отделение жидкости	красно-оранжевый прозрачный монолит
	Zr_C_N_4V(EtOH)- лед	жидкость	желтовато-белый мутный гель,	желто-оранжевый прозрачный монолит

			отделение жидкости	
5	Zr_C_N_1V(iPrOH) _1V(H <sub>2</sub> O)	жидкость	белый непрозрачный гель	оранжевый мутный монолит
	Zr_C_N_1V(iPrOH) -0,5V(H <sub>2</sub> O)	вязкая жидкость	белый непрозрачный гель	красно-оранжевый монолит, рассыпался на куски
	Zr_C_N_1V(iPrOH) -0,25V(H <sub>2</sub> O)	жидкость	белый непрозрачный гель	темно красно- коричневый прозрачный монолит
6	Zr_C_N_1V(iPrOH) -1V(H <sub>2</sub> O)- лед	жидкость	белый непрозрачный гель	желтый непрозрачный монолит, рассыпался на куски кусками
	Zr_C_N_1V(iPrOH) -0,5V(H <sub>2</sub> O)- лед	жидкость	желтовато-белый мутный гель,	оранжевый прозрачный монолит
	Zr_C_N_1V(iPrOH) -0,25V(H <sub>2</sub> O)- лед	жидкость	желтовато-белый мутный гель	оранжево-желтый прозрачный монолит, рассыпался на куски

Таблица 5.2. Феноменологические наблюдения за процессом гелеобразования зольей, полученных гидролизом пропоксида циркония в присутствии различного количества CH<sub>3</sub>COOH, в процессе сушки

№ серии	Условное обозначение образца	Агрегатное состояние, цвет, прозрачность, объем, целостность в процессе старения		
		2 суток	28 суток	132 суток
7	Zr_C_Ac	жидкость	белый непрозрачный гель	желто-оранжевый мутный монолит
	Zr_C_Ac_1:2	мутная вязкая жидкость	белый непрозрачный гель	светло-желтый прозрачный монолит, микротрещины
	Zr_C_Ac_4:7	мутная вязкая жидкость	белый непрозрачный	светло-желтый прозрачный

			гель	МОНОЛИТ
	Zr_C_Ac_2:3	мутная вязкая жидкость	белый непрозрачный гель	светло-желтый прозрачный МОНОЛИТ
	Zr_C_Ac_1:1	мутная вязкая жидкость	белый непрозрачный гель	светло-желтый прозрачный МОНОЛИТ, микротрещины
8	Zr_C_Ac_4:7_лед*	мутная вязкая жидкость	желтовато- белый мутный гель	светло-желтый прозрачный МОНОЛИТ, микротрещины
	Zr_C_Ac_2:3_лед	мутная вязкая жидкость	желтовато- белый мутный гель	светло-желтый прозрачный МОНОЛИТ
	Zr_C_Ac_1:1_лед	мутная вязкая жидкость	желтовато- белый мутный гель, отделение жидкости	светло-желтый прозрачный МОНОЛИТ, микротрещины

Были также проведены феноменологические наблюдения за «контрольной» серией образцов – гелей из пропоксида циркония, синтезированных по описанной ранее методике [119]. Золи сушили в том же режиме, как и ранее приготовленные гели (рисунок 2.2, кривая синего цвета).

Таблица 5.3. Феноменологические наблюдения за процессом гелеобразования зольей, синтезированных по методике ранее опубликованной [119], в процессе сушки

№ серии	Условное обозначение образца	Агрегатное состояние, цвет, прозрачность, объем, целостность в процессе старения		
		2 суток	28 суток	132 суток
9	Zr_Cч_N	прозрачный гель	желтовато-белый мутный гель	светло-желтый МОНОЛИТ, микротрещины

Zr_Cч_N_SO4_5	прозрачный гель	желтовато-белый мутный гель	светло-желтый монолит, микротрещины
Zr_Cч_N_SO4_10	прозрачный гель	желтовато-белый мутный гель	светло-желтый монолит, микротрещины

Все золи, и со временем, получившиеся из них гели, были подвергнуты медленной длительной сушке с постепенным подъемом температуры в режиме, изображенном на рисунке 2.2. В результате термообработки произошла усадка гелей до 50-60 % относительно исходного объема золя, с образованием монолитных прозрачных высушенных гелей - «циркониевых стекол» (рисунок 5.1).



Рисунок 5.1. Образцы «циркониевых стекол» (а -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H_2O)$ , б -  $Zr\_C\_Ac\_2:3\_лед$ ).

Анализ результатов феноменологических наблюдений позволил выявить образцы «циркониевых стекол», отвечающих требованиям прозрачности и целостности. Это образцы серий 5 и 6, полученные при гидролизе  $Zr(OC_3H_7)_4$  в присутствии азотной кислоты с различным содержанием воды и при различных температурных режимах. Их синтез был воспроизведен 3 раза с временным интервалом в 0,5 года, их характеристики (цвет, прозрачность, целостность) в трех параллельных сериях полностью совпали. Образцы серий 7 и 8, синтезированные на основе уксусной кислоты, в отличие от образцов других серий, отличаются большей хрупкостью, что возможно объясняется наличием макро- и микротрещин в объеме стекла.

Опираясь на проведенные экспериментальные исследования, можно заключить, что длительная сушка геля, сформированного из золя, полученного гидролизом пропоксида циркония в присутствии азотной кислоты (с медленным испарением растворителя) в течение 4

месяцев при температуре от 50 до 150°C позволяет получить монолитные прозрачные стеклообразные образцы аморфного диоксида циркония.

## 5.2. Исследование влияния условий синтеза на характеристики пористой структуры «циркониевых стекол»

Представляло интерес выявить особенности структуры нового материала, прозрачных стеклообразных монолитных сухих гелей на основе  $ZrO_2$  – «циркониевых стекол». Удельная площадь поверхности стекол была определена методом низкотемпературной адсорбции азота; значения  $S_{уд}$  приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Величины удельной площади поверхности образцов «циркониевых стекол» по методу БЭТ

№ серии	Образцы, синтезированные при 20°C	Величина $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	№ серии	Образцы, синтезированные при 0°C	Величина $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
1	Zr_C_N_1V(iPrOH)	240±25	3	Zr_C_N_1V(iPrOH)-лед	0
	Zr_C_N_2V(iPrOH)	120±10		Zr_C_N_2V(iPrOH)- лед	0
	Zr_C_N_4V(iPrOH)	110±10		Zr_C_N_4V(iPrOH)- лед	155±15
5	Zr_C_N_1V(iPrOH) _1V(H <sub>2</sub> O)	5±1	6	Zr_C_N_1V(iPrOH)- 1V(H <sub>2</sub> O)- лед	10±1
	Zr_C_N_1V(iPrOH) -0,5V(H <sub>2</sub> O)	140±15		Zr_C_N_1V(iPrOH)- 0,5V(H <sub>2</sub> O)- лед	90±10
	Zr_C_N_1V(iPrOH) -0,25V(H <sub>2</sub> O)	260±25		Zr_C_N_1V(iPrOH)- 0,25V(H <sub>2</sub> O)- лед	225±23
2	Zr_C_N_1V(EtOH)	140±15	4	Zr_C_N_1V(EtOH)- лед	165±15
	Zr_C_N_2V(EtOH)	135±14		Zr_C_N_2V(EtOH)- лед	170±17
	Zr_C_N_4V(EtOH)	145±15		Zr_C_N_4V(EtOH)- лед	165±15
7	Zr_C_Ac_4:7	7±1	8	Zr_C_Ac_4:7_лед*	30±3
	Zr_C_Ac_2:3	17±4		Zr_C_Ac_2:3_лед	120±10
	Zr_C_Ac_1:1	1±1		Zr_C_Ac_1:1_лед	55±6
	Zr_C_Ac	3±1			
	Zr_C_Ac_1:2	8±1			
9	Zr_Cч_N	20±2			

	Zr_Cч_N_SO4_5	10±1	
	Zr_Cч_N_SO4_10	10±1	

Величины площади поверхности у разных образцов существенно различаются и находятся в диапазоне от 1 до 260 м<sup>2</sup>/г. Установлено, что при использовании максимального объема растворителя (обозначено как 4V), пропанола-2 или этанола, стекла имеют высокую и близкую по величине удельную площадь поверхности, находящуюся в пределах 120-170 м<sup>2</sup>/г. Напротив, при добавлении минимального количества растворителя (1V), величины удельной поверхности различаются у различных образцов и вероятно зависят от других факторов, характеризующих условия синтеза. Установить четкую корреляцию между количеством растворителя (спирта) и температурным режимом синтеза не удалось, что, по-видимому, связано с влиянием неустановленных факторов (рисунок 5.2. а). Образец, синтезированный на водяной бане со льдом в среде пропанола-2, характеризуется низкой удельной площадью поверхности (не имеет микро- и мезопор), а синтезированный при 20°C – наоборот, обладает высокой удельной поверхностью, около 240 м<sup>2</sup>/г. Обратная тенденция наблюдается для образцов, синтезированных в присутствии этанола. Необходимо отметить, что увеличение количества добавляемой при синтезе воды во всех случаях приводит к резкому уменьшению удельной поверхности, величина удельной площади поверхности уменьшается от 200 до нескольких единиц м<sup>2</sup>/г, таким образом при добавлении меньшего количества воды (3 моль H<sub>2</sub>O на 1 моль Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) «циркониевые стекла» имеют высокие значения удельной площади поверхности, а при добавлении максимально возможного (без нарушения гомогенности золя) количества воды (11 моль H<sub>2</sub>O на 1 моль Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>), которое не вызывает выпадение осадка, удельная поверхность уменьшается почти на два порядка и составляет 5 м<sup>2</sup>/г (рисунок 5.2. б).

Наблюдаемый эффект может быть связан с полнотой протекания реакции гидролиза и поликонденсации Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>. Чем меньше величина удельной площади поверхности, тем полнее протекает гидролиз, и тем плотнее получается структура геля. Осуществление золь-гель синтеза на льду приводит к некоторому уменьшению S<sub>уд</sub>, особенно при больших концентрациях воды.

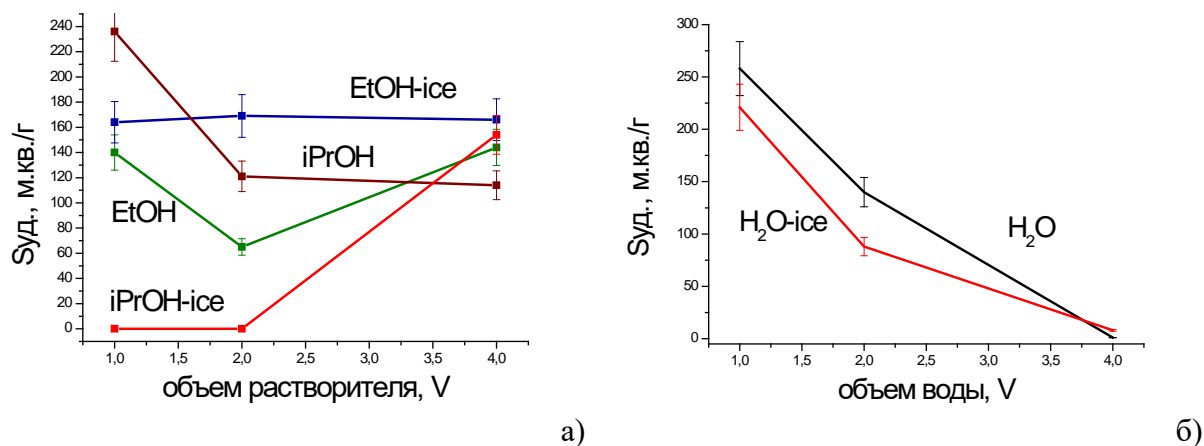


Рисунок 5.2. Зависимость удельной площади поверхности стекол на основе диоксида циркония от условий синтеза от объема растворителя (спирта) (а), введенного в золь и от количества воды, введенной в золь (б).

На рисунке 5.3. приведены микрофотографии поверхности образцов «циркониевых стекол», на которых видна компактная или пористая структура сухих гелей.

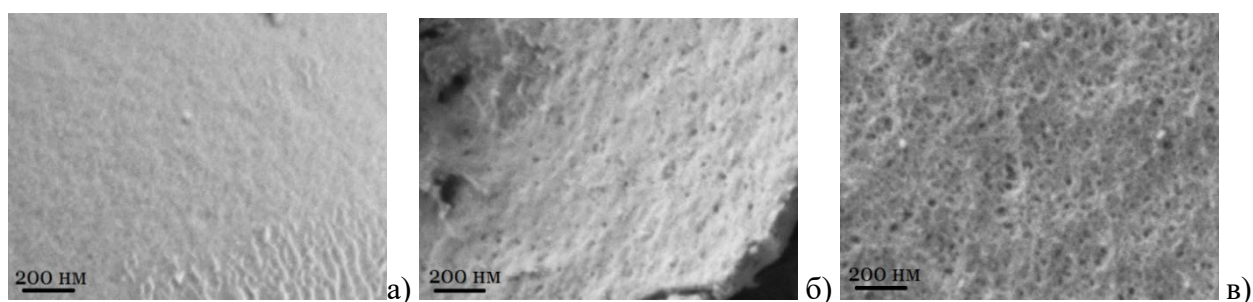


Рисунок 5.3. Микрофотографии образцов «циркониевых стекол» из  $Zr(OC_3H_7)_4$ , полученных из золь с различным количеством воды (а –  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H_2O)$ - лед, б -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H_2O)$ - лед, в -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H_2O)$ - лед).

Данные РЭМ подтверждают результаты анализа удельной площади поверхности «циркониевых стекол». Так, видна тенденция увеличения пористости при уменьшении количества воды, добавляемой в реакционную смесь для образования золя. В частности, для образца  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H_2O)$ -лед наблюдается практически беспористая структура в нанометровом масштабе (рисунок 5.3, а). При уменьшении количества введенной в золь воды для образцов  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H_2O)$ -лед и  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H_2O)$ -лед наблюдается рыхлая, губчатая структура (рисунок 5.3, б и в).



Для подтверждения наличия и анализа объемного распределения макропор и дефектов в монолитных «циркониевых стеклах» использовалась компьютерная рентгеновская микротомография (рисунок 5.4.).

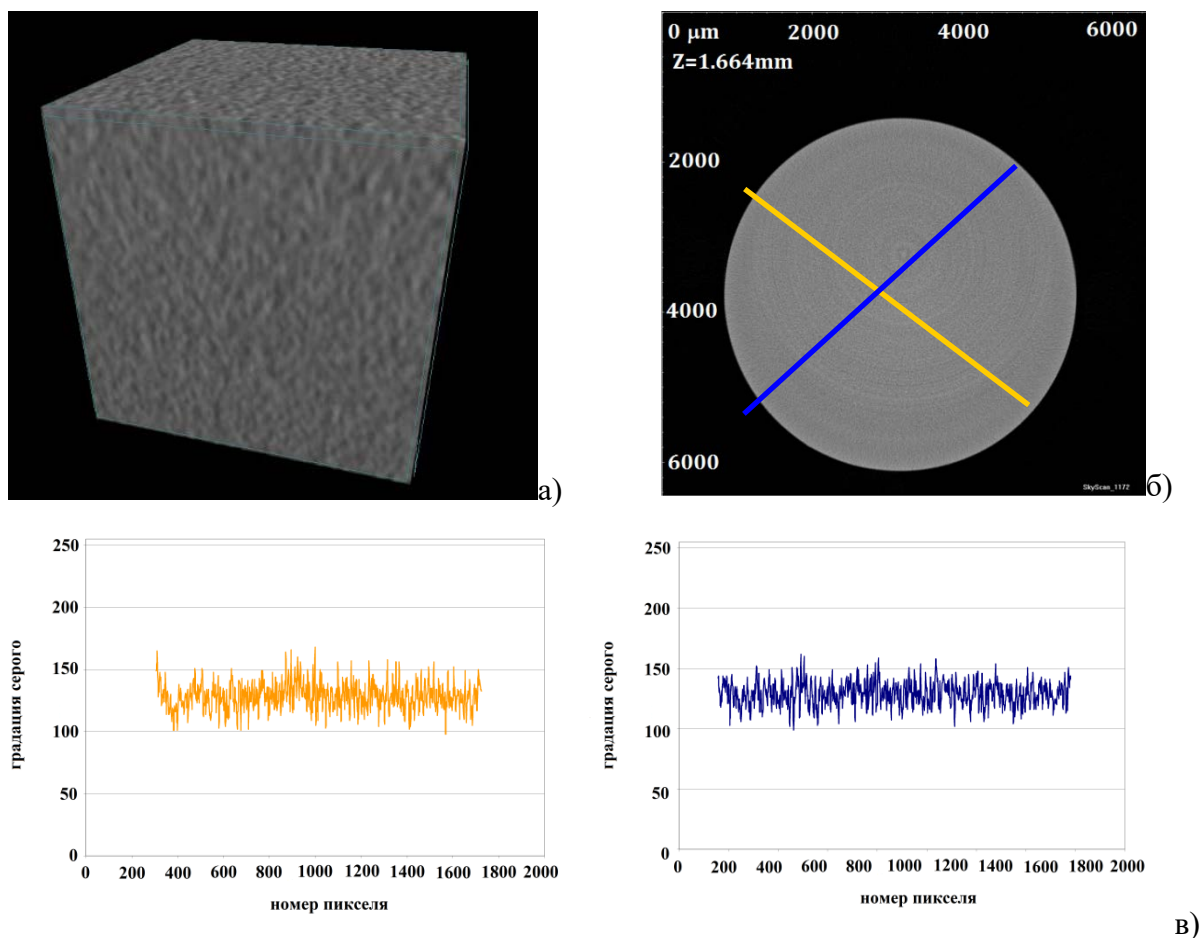


Рисунок 5.4. Рентгеновская микротомография образца «циркониевого стекла» (а – 3D проекция образца «циркониевого стекла», б – указаны пути сканирования образца (желтая и синяя линии), в – профили распределения пор в образце по линиям сканирования, синяя и желтая кривые)

Объемное сканирование свидетельствует о том, что наиболее пористый на наноуровне из ранее рассмотренных образец (Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H<sub>2</sub>O)-лед) является гомогенным, не содержит каких-либо макронеоднородностей или макропор (разрешение прибора – 200 нм, и поры с меньшим диаметром прибором не фиксируются). Полученные результаты позволяют предположить перспективность исследования возможности применения таких материалов в оптике.

### 5.3. Исследование особенностей мезоструктуры «циркониевых стекол» методами МУРН, УМУРН и МУРР

Для анализа микро- и мезоструктуры «циркониевых стекол» использовали комплекс взаимодополняющих методов МУРН, УМУРН и МУРР. Подробное описание методик экспериментов и расчёты, проведенные на основе экспериментальных данных, представлены в статье [154].

На рисунке 5.5 приведены экспериментальные значения зависимости сечения рассеяния  $d\Sigma(q)/d\Omega$  нейтронов от переданного импульса  $q$  для образцов «циркониевых стекол», синтезированных с различным содержанием воды и при различной температуре.

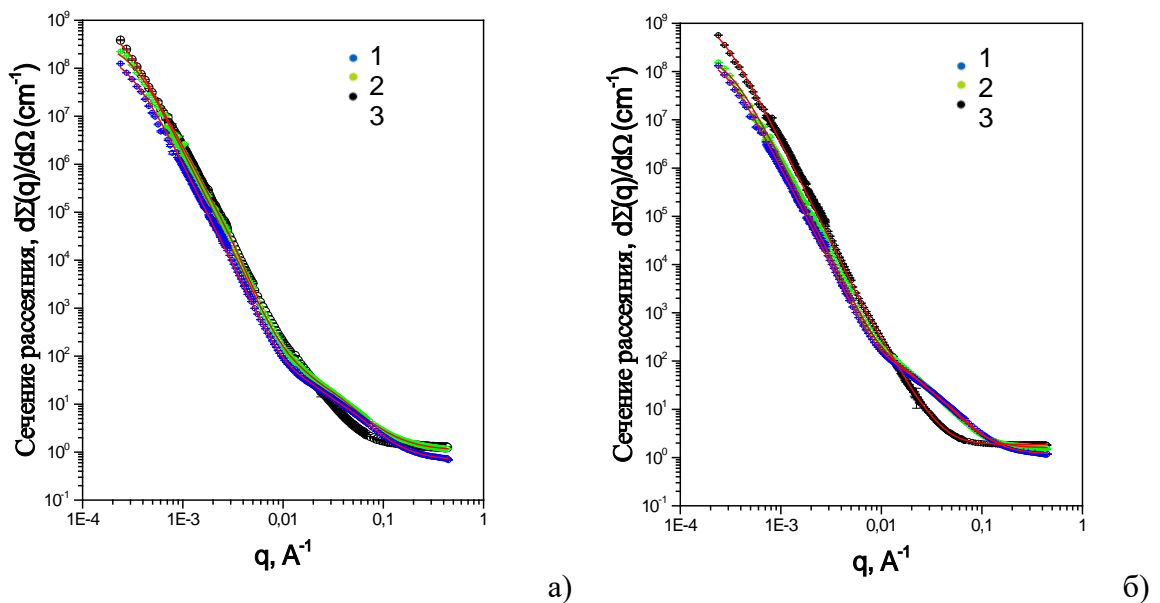


Рисунок 5.5. Зависимости дифференциального сечения  $d\Sigma(q)/d\Omega$  МУРН и УМУРН от переданного импульса  $q$  для образцов «циркониевых стекол», синтезированных с разным количеством воды при 20°C (а): 1 - Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H<sub>2</sub>O), 2 - Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H<sub>2</sub>O), 3 - Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H<sub>2</sub>O); при 0°C (б): 1 - Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H<sub>2</sub>O)-лед, 2 - Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H<sub>2</sub>O)-лед, 3 - Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H<sub>2</sub>O)-лед. Сплошные линии – расчетные кривые, полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных.

Зависимости, представленные на рисунок 5.5 для «циркониевых стекол», типичны для случая, когда рассеяние происходит на структуре, имеющей два типа рассеивающих неоднородностей, сильно отличающихся по масштабу и характеру агрегации [155]. Рассеяние от первого, меньшего по масштабу, структурного уровня наблюдается в области больших  $q > 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  и описывается степенной зависимостью  $q^{-n_1}$ . Значения показателя степени  $n_1$ ,

найденные из наклона прямолинейных участков экспериментальных кривых, лежат в интервале от 2.02 до 2.73, за исключением образца Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H<sub>2</sub>O)-лед, для которого  $n_1 = 3.34 \pm 0.03$ . Рассеяние от второго структурного уровня, наблюдаемое в диапазоне переданных импульсов  $0.001 < q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ , описывается степенной зависимостью  $q^{-n_2}$ . Значения показателя степени  $n_2$  для всех образцов лежат в интервале от 4.02 до 4.18. Данный закон рассеяния характерен для пористых систем с диффузной поверхностью, для которых показатель степени  $n = 4 + 2\beta > 4$ , где  $0 \leq \beta \leq 1$  — показатель степени, характеризующий закон изменения ядерной плотности  $\rho$  в поверхностном слое неоднородностей [156]. В связи с этим, в дальнейшем при анализе рассеяния в диапазоне  $0.001 < q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  использовалась модель двухфазной пористой структуры (твердая фаза–пора) с диффузной поверхностью раздела фаз [156].

Таким образом, наблюдаемая картина МУРН (рисунок 5.5) на образцах «циркониевых стекол» свидетельствует о том, что в них присутствуют 2 типа неоднородностей, сильно отличающихся по масштабу. Вероятно, что «циркониевые стекла» состоят из крупномасштабных агрегатов с диффузной поверхностью раздела фаз, построенных из объемно-фрактальных или поверхностно-фрактальных кластеров.

Для общего анализа было использовано унифицированное экспоненциально-степенное выражение, учитывающее наличие в рассеивающей системе двух структурных уровней [157]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \sum_{i=1}^2 \left( G_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}\right) \left[ \frac{(\text{erf}(qR_{gi}/\sqrt{6}))^3}{q} \right]^{n_i} \right) \quad (5.1)$$

Выражение (5.1) обуславливает наличие 4 свободных параметров для каждого структурного уровня, таких как:  $G_i$  – Гинье префактор,  $R_{gi}$  – радиус гирации,  $B_i$  – степенной префактор и  $n_i$  – показатель степени. Экспериментальные зависимости  $d\Sigma(q)/d\Omega$  обрабатывались с помощью метода наименьших квадратов во всем исследуемом диапазоне, результаты анализа представлены в таблице 5.5.

Образцы «циркониевых стекол» содержат большое количество химически связанной или сорбированной воды, а также остатки органических соединений, поэтому анализ экспериментальных данных МУРН в области больших переданных импульсов  $q$  невозможен из-за присутствия высокого фона от некогерентного рассеяния на атомах водорода. В связи с этим, а также с необходимостью увеличения исследуемого диапазона по  $q$  с целью получения информации о мезоструктуре материалов в более широком масштабе размеров, были проведены дополнительные исследования методом МУРР. Экспериментальные данные, представленные в виде кривых, приведены на рисунке 5.6.

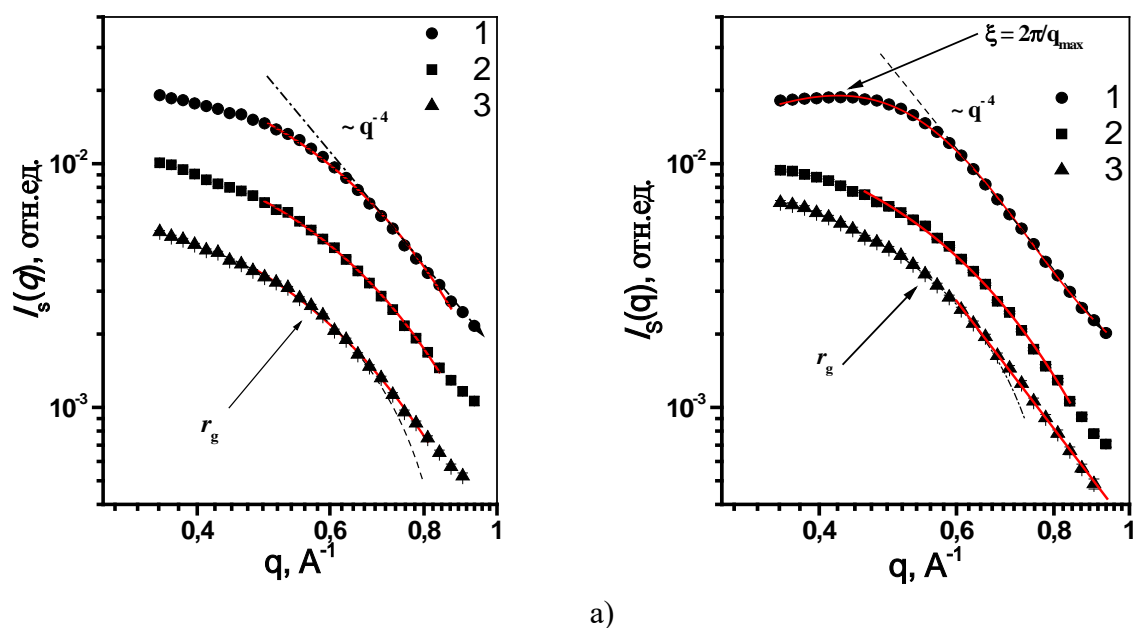


Рисунок 5.6. Зависимости интенсивности  $I_s(q)$  МУРР от переданного импульса  $q$  для образцов «циркониевых стекол», синтезированных из золь с разным количеством воды при температуре  $20^\circ\text{C}$  (а) 1 –  $\text{Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H}_2\text{O)}$ , 2 –  $\text{Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H}_2\text{O)}$ , 3 –  $\text{Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H}_2\text{O)}$ ; при  $0^\circ\text{C}$  (б) 1 –  $\text{Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H}_2\text{O)}$ -лед, 2 –  $\text{Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H}_2\text{O)}$ -лед, 3 –  $\text{Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H}_2\text{O)}$ -лед. Сплошные линии - расчетные кривые, полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных.

Как видно из данных на рисунке 5.6, зависимости интенсивности рассеяния для всех образцов, за исключением образца  $\text{Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H}_2\text{O)}$ , имеет схожий характер. Форма кривых свидетельствует о наличии в исследуемых образцах небольших неоднородностей (частиц). Из анализа данных рассеяния можно получить оценку радиуса гирации  $r_g$  частиц и их характерного размера [158]. Кроме того, из анализа данных рассеяния (при  $q > 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ) можно получить информацию о структуре поверхности частиц, где поведение интенсивности рассеяния  $I_s(q)$  описывается степенной зависимостью  $q^{-n}$ . Значения показателя степени  $n$  для всех образцов, найденные из наклона прямолинейных участков экспериментальных кривых, оказались близки к  $4 \pm 0.1$  (закон Порода), т.е. частицы имеют практически гладкую поверхность. Таким образом, с помощью метода МУРР был выявлен ещё один уровень в структурной организации аморфных «циркониевых стекол».

Таблица 5.5. Параметры мезоструктуры «циркониевых стекол» синтезированных из золь с различным содержанием воды и при различной температуре, полученные из анализа данных

УМУРН, МУРН и МУРР

Условное обозначение образца	Zr_C_N_1 V(iPrOH)- 1V(H <sub>2</sub> O)	Zr_C_N_1 V(iPrOH)- 0,5V(H <sub>2</sub> O)	Zr_C_N_1 V(iPrOH)- 0,25V(H <sub>2</sub> O) )	Zr_C_N_1 V(iPrOH)- 1V(H <sub>2</sub> O)- лед	Zr_C_N_1 V(iPrOH)- 0,5V(H <sub>2</sub> O)- лед	Zr_C_N_1 V(iPrOH)- 0,25V(H <sub>2</sub> O) )-лед
<i>T</i> (°C)	20°			0°		
3-й структурный уровень						
$G_2 \cdot 10^8$ (cm <sup>-1</sup> )	9.8 ± 1.4	3.9 ± 0.8	2.5 ± 0.5	18.4 ± 2.2	2.9 ± 0.3	2.6 ± 0.3
$R_{g2}$ (Å)	7934 ± 500	6313 ± 450	6918 ± 800	8480 ± 440	6450 ± 280	6835 ± 400
$B_2 \cdot 10^{-7}$ (cm <sup>-1</sup> ·Å <sup>-n</sup> )	9.0 ± 0.5	6.6 ± 0.5	3.1 ± 0.2	22.1 ± 0.9	10.2 ± 0.4	8.9 ± 0.3
$n_2 = 4 +$ $2\beta$	4.14 ± 0.03	4.15 ± 0.03	4.18 ± 0.03	4.06 ± 0.03	4.05 ± 0.03	4.02 ± 0.03
2-й структурный уровень						
$G_1$ (cm <sup>-1</sup> )	172.6 ± 2.4	120.8 ± 1.3	42.6 ± 0.4	525 ± 10	126.3 ± 0.9	110.4 ± 1.2
$R_{g1}$ (Å)	149.4 ± 3.7	120.4 ± 3.1	91.9 ± 2.3	203.2 ± 4.2	98.7 ± 2.4	95.2 ± 2.4
$B_1 \cdot 10^{-4}$ (cm <sup>-1</sup> ·Å <sup>-m</sup> )	7.1 ± 0.4	173 ± 4	98.5 ± 1.1	5.0 ± 0.5	24.7 ± 0.9	78.7 ± 2.1
$n_1 = D_m$ или $6 - D_s$	2.73 ± 0.03	2.02 ± 0.03	2.19 ± 0.03	3.34 ± 0.03	2.74 ± 0.03	2.39 ± 0.03
$I_{inc}$ (cm <sup>-1</sup> )	1.31 ± 0.01	1.09 ± 0.01	0.68 ± 0.01	1.87 ± 0.02	1.59 ± 0.02	1.16 ± 0.01
1-й структурный уровень						
$r_g$ (Å)	3.2 ± 0.1	3.3 ± 0.1	3.5 ± 0.2	3.4 ± 0.2	3.5 ± 0.2	3.6 ± 0.2
$n$	4 ± 0.01	4 ± 0.01	4 ± 0.01	4 ± 0.01	4 ± 0.01	4 ± 0.01

Согласно комплексному анализу данных УМУРН, МУРН, МУРР, РФА и РЭМ, «циркониевые стекла», синтезированные путем гидролиза из золь на основе пропилата циркония (IV), представляют собой системы с трехуровневой иерархической организацией мезоструктуры (рисунок 5.7), механизм формирования которой включает в себя нескольких этапов. По мере протекания реакции гидролитической поликонденсации растворенного

пропилата циркония (IV) образуются первичные, близкие к сферическим и обладающие практически гладкой поверхностью частицы  $ZrO_2$ , которые в дальнейшем – в процессе гелеобразования, – агрегируют во вторичные массово-фрактальные кластеры с разветвленной структурой ( $2.02 \leq D_m \leq 2.73$ ) или формируют плотные, как в случае образца  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H_2O)$ -лед, кластеры с развитой фрактальной поверхностью ( $D_s = 2.66$ ).

В дальнейшем, по мере «старения» геля и его последующей сушки, фрактальные кластеры второго структурного уровня агрегируют в крупномасштабные агрегаты ( $1.6 \leq d_{c2} = 2 \cdot \sqrt{5/3} \cdot R_{g2} \leq 2.2$  микрон), обладающие специфическим типом поверхности – диффузной поверхностью. Как было отмечено выше, у материалов, обладающих диффузной поверхностью, существует поверхностный (переходный) слой, в пределах которого меняется ядерная плотность.

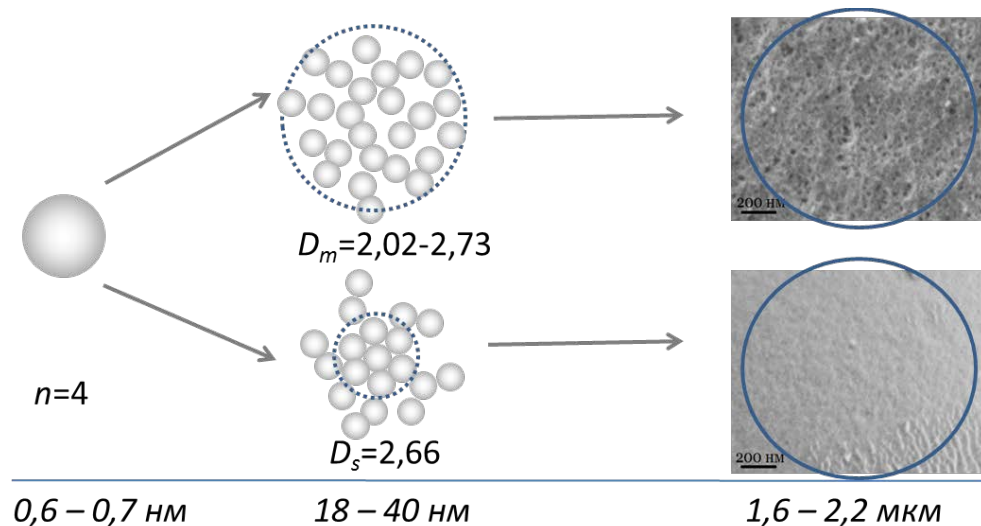


Рисунок 5.7. Схема трехуровневой иерархической организации мезоструктуры «циркониевых стекол».

Условия синтеза (концентрация воды и температура) оказывают существенное влияние на морфологию аморфных «циркониевых стекол» на основе диоксида циркония. Особенно ярко это влияние выражено для кластеров второго структурного уровня, для которых, при увеличении содержания используемой при синтезе воды и понижении температуры синтеза с  $20$  до  $0^\circ\text{C}$  наблюдается двукратный рост характерных размеров  $d_{c1}$  кластеров, и существенный рост их фрактальной размерности  $D_m$ . В случае «циркониевого стекла», приготовленного при максимальном содержании в золе воды и при нулевой температуре, происходит изменение типа фрактала с массового  $D_m$  на поверхностный  $D_s$ . Данный структурный переход связан с изменением характера агрегации первичных частиц, при этом только для  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H_2O)$ -лед наблюдается упорядочение первичных частиц по типу ближнего порядка, что

приводит к образованию кластера с более плотной структурной упаковкой, обладающего сильно развитой фрактальной поверхностью  $D_s = 2.66$ . Таким образом, увеличение содержания воды и понижение температуры синтеза способствуют формированию более крупных и плотных фрактальных кластеров второго структурного уровня. Размер крупномасштабных агрегатов с диффузной поверхностью, составляющих третий структурный уровень «циркониевых стекол», практически не зависит от температуры синтеза и концентрации воды. При этом, синтез при  $20^\circ\text{C}$  приводит к росту показателя степени  $\beta$  (таблица 5.5), характеризующего закон изменения ядерной плотности в поверхностном слое агрегатов; таким образом при повышении температуры поверхностный слой крупномасштабных агрегатов становится менее плотным.

Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа образцов  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{V}_w(\text{iPrOH})-\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ -лед,  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{V}_w(\text{iPrOH})-0,5\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ -лед,  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{V}_w(\text{iPrOH})-0,25\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ -лед приведены на рисунке 5.8.

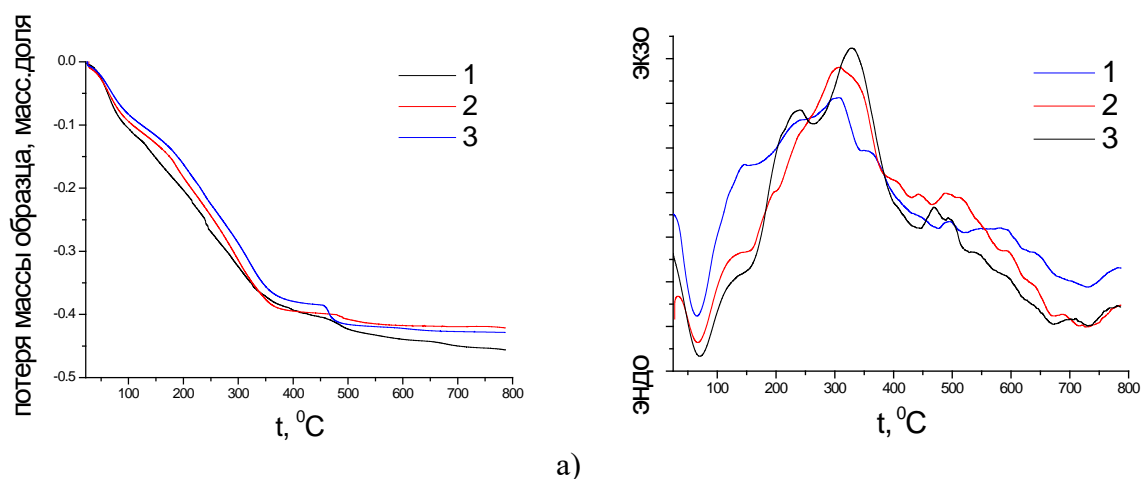


Рисунок 5.8. Данные термогравиметрического (а) и дифференциально-термического анализов (б) «циркониевых стекол», полученных из зольей с разным содержанием воды:

1 -  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{V}_w(\text{iPrOH})-\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ -лед, 2 -  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{V}_w(\text{iPrOH})-0,5\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ -лед,  
3 -  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{V}_w(\text{iPrOH})-0,25\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ -лед

Данные термического анализа образцов  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{V}_w(\text{iPrOH})-\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ -лед,  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{V}_w(\text{iPrOH})-0,5\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ -лед,  $\text{Zr}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{V}_w(\text{iPrOH})-0,25\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ -лед свидетельствуют о том, что процесс термолитиза протекает в несколько стадий. На первой стадии (при температурах до  $\sim 200^\circ\text{C}$ ) преимущественно, происходит удаление сорбированной и физически связанной воды. При последующем повышении температуры до  $350^\circ\text{C}$  у всех образцов наблюдается потеря примерно 30% массы, что, по-видимому, связано с выгоранием органических соединений (спиртовых остатков), химически связанной воды и нитрат-групп. При температурах выше

450°C потеря массы является незначительной. Общая потеря массы образцов Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H<sub>2</sub>O)-лед, Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H<sub>2</sub>O)-лед, Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H<sub>2</sub>O)-лед составляет 45, 42 и 43%, соответственно, что свидетельствует о достаточно высоком содержании воды, соединений азота (продуктов реакции азотной кислоты с органическими соединениями) и органических соединений (остатков пропанола-2, пропанола-1 и органических продуктов реакции) и подтверждается данными масс-спектрального анализа отходящих газов при термическом разложении образца (приложение 2).

Согласно данным дифференциально-термического анализа, все образцы характеризуются ярко выраженным эндотермическим эффектом с минимумом при температуре ~70°C, соответствующим удалению остатков растворителя, и при 100 - 120°C – физически связанной воды. Экзотермические эффекты с максимумами в районе 440 - 650°C характерны для всех образцов и, по всей видимости, связаны со структурной перестройкой. Интересно отметить, что при повышении содержания воды в составе реакционной смеси положение экзoeffекта смещается в сторону больших температур. Необычной особенностью дериватограмм, приведенных на рисунке 5.8, является отсутствие выраженного экзотермического эффекта, отвечающего кристаллизации диоксида циркония (при температуре 400-450°C). По-видимому, процесс кристаллизации стекол протекает с низкой скоростью, в результате чего соответствующее ему тепловыделение выражено слабо. Для детального установления диапазона температур, в котором происходит кристаллизация ZrO<sub>2</sub>, требуется проведение дополнительных исследований.

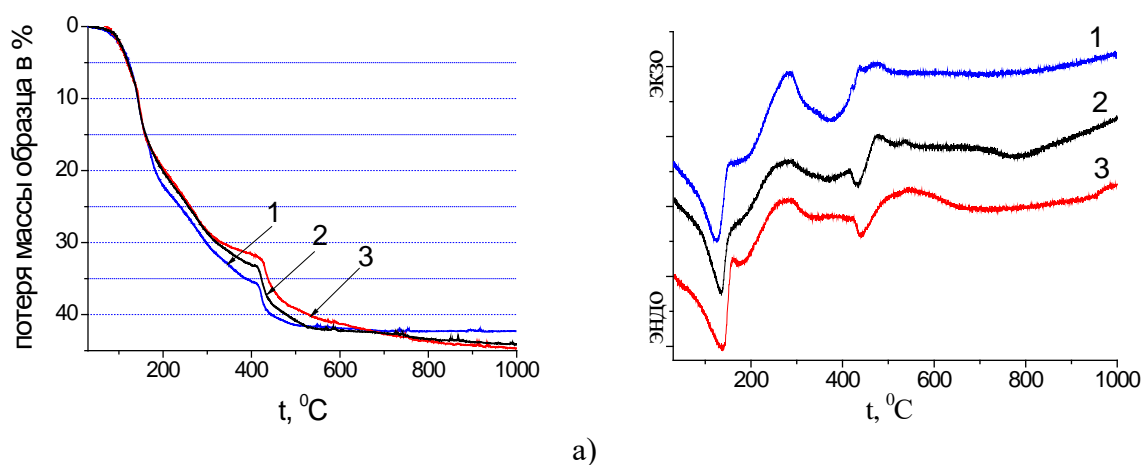


Рисунок 5.9. Данные термогравиметрического (а) и дифференциально-термического анализов (б) «циркониевых стекол», полученных из зольей по методике авторов [119], в том числе сульфатированные образцы серии 9: 1 - Zr\_Cч\_N, 2 - Zr\_Cч\_N\_SO4\_5, 3 - Zr\_Cч\_N\_SO4\_10.

Результаты ТГ/ДТА образцов стекол серии 9 представлены на рисунке 5.9. На кривой ДТА присутствуют 3 пика, соответствующие экзо- и эндoeffектам. Нужно отметить тот



интересный факт, что мощный эндотермический пик, соответствующий удалению сорбированной и физически связанной воды, сдвигается в сторону более высоких температур и проявляется при 130 - 140°C. Экзотермический эффект с уширенным максимумом при ~280°C свидетельствует о выгорании остатков органических соединений, удалении химически связанной воды и начале медленной фазовой трансформации. Для образцов Zr\_Сч\_N\_SO4\_5 и Zr\_Сч\_N\_SO4\_10 наблюдается размытый экзоэффект, соответствующий процессу образования кристаллических фаз ZrO<sub>2</sub>. Опираясь на данные авторов [159, 160], можно предположить, что сульфогруппы, входящие в состав стекла, оказывают ингибирующее действие на фазообразование, на термограмме проявляется уширение пика и сдвиг его в сторону более высоких температур. Наличие эндоэффектов при температуре около 420°C у сульфатированных образцов объясняется разложением -SO<sub>4</sub> групп с последующей, структурной перестройкой ZrO<sub>2</sub> (диапазон температур 450-550°C) [161]. У образцов Zr\_Сч\_N\_SO4\_10 и Zr\_Сч\_N\_SO4\_5 при температурах 550 - 600°C наблюдается небольшой пологий пик, отражающий разложение сульфогрупп при данной температуре [162]

Общая потеря массы для образцов Zr\_Сч\_N, Zr\_Сч\_N\_SO4\_5, Zr\_Сч\_N\_SO4\_10 составляет 42, 44 и 44,5 %, соответственно, эти результаты хорошо коррелируют с ТГ результатами, полученными для серии 5 и 6, где потеря массы составила 43 - 45%.

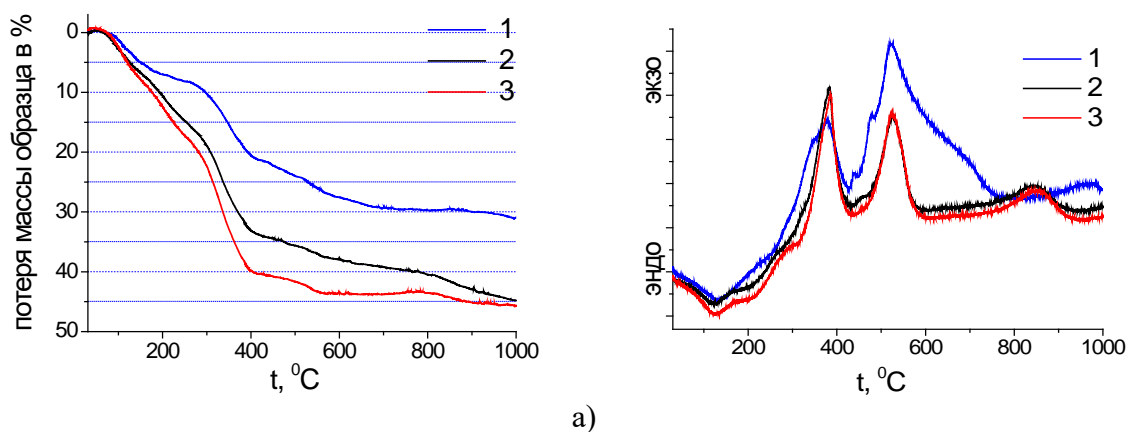


Рисунок 5.10. Данные гравиметрического (а) и дифференциально-термического анализов (б) «циркониевых стекол» полученных из золь на основе уксусной кислоты с разным содержанием воды, образцы серии 7: 1 - Zr\_С\_Ac, 2 - Zr\_С\_Ac\_1:2, 3 - Zr\_С\_Ac\_2:3.

Образцы уксуснокислой серии (рисунок 5.10) претерпевают термические превращения в несколько стадий; на первой, от 50 до 200°C, как и у всех предыдущих образцов происходит десорбция воды, удаление физически связанной воды и растворителя (на рисунке 5.10, б наблюдается эндотермические эффекты для всех трех образцов). Экзотермический эффект с максимумом при ~380°C свидетельствует о выгорании органических компонентов в «циркониевом стекле» (изопропанола, пропанола, уксусной кислоты и их всевозможных

остатков), эти ярко выраженные экзотермические пики свидетельствуют о бурной фазе горения, наблюдения соответствуют данным [70, 163]. Второй экзотермический эффект при температурах 450 - 500°C соответствует кристаллизации  $ZrO_2$ . При сравнении температуры фазообразования  $ZrO_2$  у образцов стекол серий 6, 7 и ксерогелей видно, что наличие органических компонентов в материале сдвигает кристаллизацию в область более высоких температур (у ксерогелей – около 425°C, у «циркониевых стекол» – 525 - 600°C) [164]. Величины потери массы для образцов  $Zr\_C\_Ac\_1:2$  и  $Zr\_C\_Ac\_2:3$  лежат в тех же пределах, что и для образцов серии 9, и составляют 45 и 46%. Образец, синтезированный без добавления воды ( $Zr\_C\_Ac$ ), имеет рекордно низкую среди образцов стекол потерю массы при термолизе – 31%. Это свидетельствует о том, что в результате золь-гель процессов гидролиза и поликонденсации, с последующим удалением растворителей, в сухом геле осталось минимальное количество воды.

#### 5.4. Исследование фазового состава «циркониевых стекол»

В стекле, как в аморфном твердом теле, отсутствует трансляционная симметрия. Однако, если рассматривать произвольно выбранный атом, ближайшие атомы будут расположены более или менее правильным образом, почти как в кристалле. Это является причиной того, что на дифрактограммах вместо четких пиков наблюдаются галло, центры которых близки к положениям пиков соответствующего кристаллического вещества [165, 166].

На рисунке 5.11 приведены дифрактограммы образцов стекол на основе диоксида циркония.

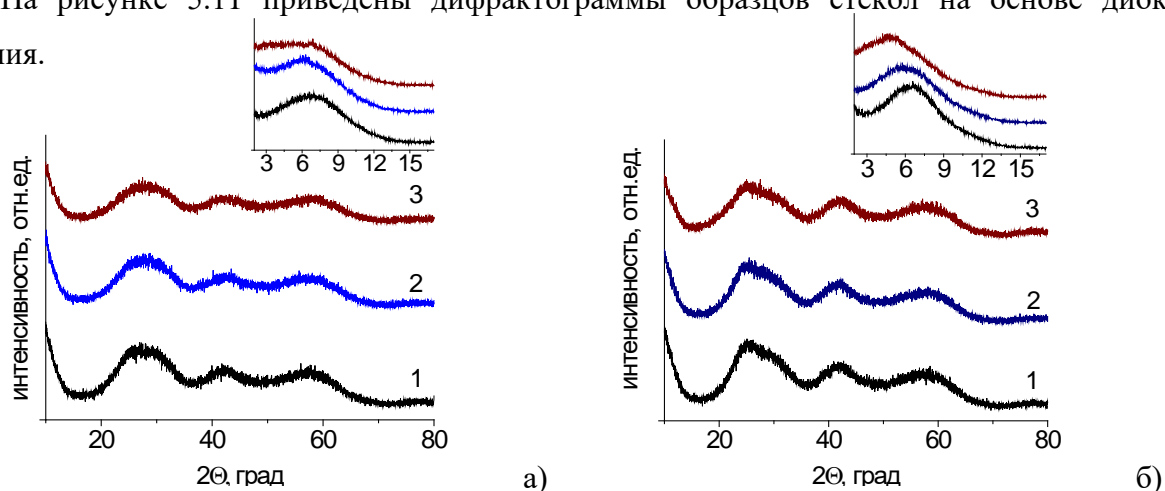


Рисунок 5.11. Дифрактограммы образцов «циркониевых стекол» полученных из золь с разным содержанием воды при различных температурных режимах синтеза, образцы серии 5 (а): 1 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_1V(H_2O)$ , 2 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,5V(H_2O)$ , 3 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,25V(H_2O)$ , и образцы серии 6 (б): 1 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_1V(H_2O)$ -лед, 2 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,5V(H_2O)$ -лед, 3 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,25V(H_2O)$ -лед)

Данные РФА свидетельствуют о том, что все синтезированные образцы являются рентгеноаморфными. На рентгенограммах всех образцов в области углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $65^\circ$  наблюдаются три уширенных гало и один более выраженный пик в диапазоне углов  $5,0-6,7^\circ 2\theta$ . Такие уширенные рефлексы в целом характерны для высушенных ксерогелей гидратированного диоксида циркония. Из положения пика в области малых углов по условию Вульфа-Брегга был произведен расчет межплоскостных расстояний. Для образцов  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_1V(H_2O)$ ,  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,5V(H_2O)$ ,  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,25V(H_2O)$  межплоскостные расстояния находятся в диапазоне  $13,3-16,7 \text{ \AA}$ , а для образцов  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_1V(H_2O)\text{-лед}$ ,  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,5V(H_2O)\text{-лед}$ ,  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,25V(H_2O)\text{-лед}$  –  $14 - 17,7 \text{ \AA}$ , причем для всех образцов наблюдается тенденция к увеличению межплоскостного расстояния при уменьшении содержания воды в исходной реакционной смеси.

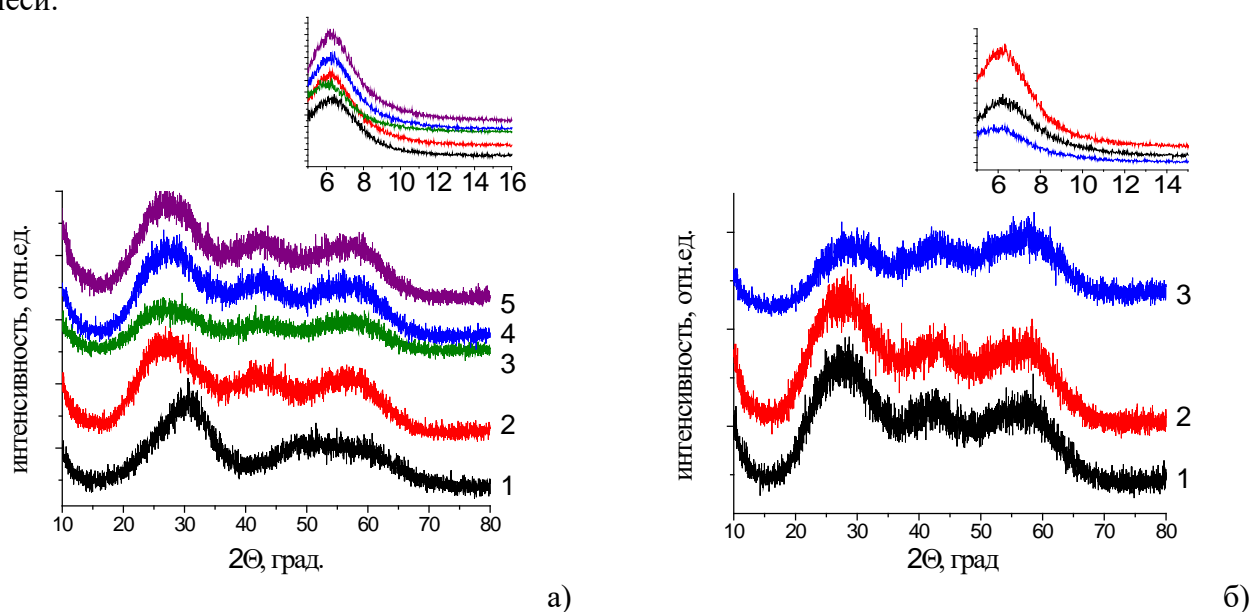


Рисунок 5.12. Дифрактограммы образцов «циркониевых стекол», полученных из золь на основе уксусной кислоты с разным содержанием воды и при различных температурных режимах синтеза: образцы серии 7 (a) 1 -  $Zr\_C\_Ac$ , 2 -  $Zr\_C\_Ac\_1:2$ , 3 -  $Zr\_C\_Ac\_4:7$ , 4 -  $Zr\_C\_Ac\_2:3$ , 5 -  $Zr\_C\_Ac\_1:1$  и образцы серии 8: 1 -  $Zr\_C\_Ac\_4:7\_лед$ , 2 -  $Zr\_C\_Ac\_2:3\_лед$ , 3 -  $Zr\_C\_Ac\_1:1\_лед$

У всех образцов серий 7 и 8 (получение золь с использованием уксусной кислоты, рисунок 5.12) наблюдается пик в области малых углов при  $2\theta \approx 6,5^\circ$ , что соответствует межплоскостному расстоянию около  $13,8 \text{ \AA}$ , которое, по-видимому, не зависит от исходного состава золь и условий синтеза. Полученные результаты хорошо согласуются с предположением Канажевского В.В. [167] о том, что комплексы алкоксида циркония (н-бутоксида циркония) в спиртовых растворах агрегированы в плоские дискообразные частицы

толщиной от 10 до 30 Å. Протяженные плоские частицы, характерные для водных и спиртовых растворов солей циркония, в процессе сульфатирования в растворе фрагментируются на частицы размером 12-15 Å. Поэтому у образцов серии 9 (рисунок 5.13) можно определить размер наночастиц диоксида циркония по положению ярко выраженных максимумов, которые находятся у образца Zr\_Сч\_N при 7° и 8° 2θ, у Zr\_Сч\_N\_SO4\_5 при 7,76° и 8,16°, у Zr\_Сч\_N\_SO4\_10 при 12,2° (сильно размытый пик). Соответственно, размер первичных частиц у Zr\_Сч\_N – 11,3-13 Å, у Zr\_Сч\_N\_SO4\_5 – 11-11,5 Å, и у Zr\_Сч\_N\_SO4\_10 – 7,8 Å, т.е. с увеличением концентрации серной кислоты, добавляемой при формировании золя, уменьшается размер первичных частиц диоксида циркония.

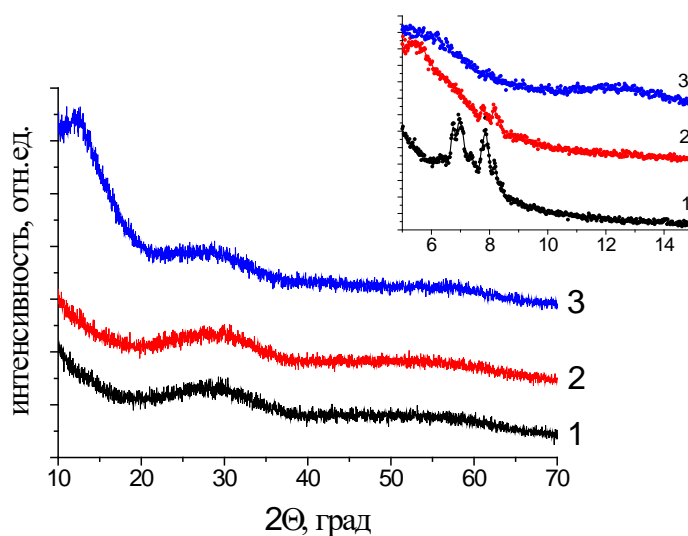


Рисунок 5.13. Дифрактограммы образцов «циркониевых стекол», полученных из зольей различным содержанием  $H_2SO_4$ , серия 9: образцы 1 - Zr\_Сч\_N, 2 - Zr\_Сч\_N\_SO4\_5, 3 - Zr\_Сч\_N\_SO4\_10.

Необходимо отметить необычную пологую форму дифрактограмм для всех «циркониевых стекол», аналогичные широкие максимумы наблюдаются на дифрактограммах аморфного гидратированного  $ZrO_2$  [168].

Для выявления причин появления широких максимумов (пиков) на рентгенограммах образцов «циркониевых стекол» была предпринята попытка анализа фазового состава с помощью метода комбинационного рассеяния света (КР). На рисунке 5.14 представлены спектры КР образцов «циркониевых стекол».

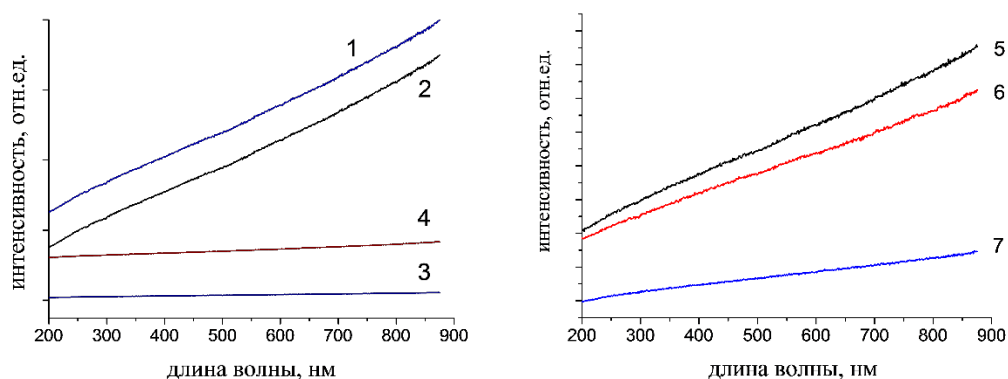


Рисунок 5.14. Спектры комбинационного рассеяния света (рамановское рассеяние) образцов «циркониевых стекол», полученных из зольей с разным содержанием воды и при различных температурных режимах синтеза (серия 5 и 6), без добавления  $H_2SO_4$  и с разным содержанием  $H_2SO_4$  (серия 9), образцы серии 5 и 6: 1 - Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,25V(H<sub>2</sub>O), 2 - Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,5V(H<sub>2</sub>O), 3 - Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H<sub>2</sub>O)- лед, 3 - Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H<sub>2</sub>O)- лед), 4 - Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-1V(H<sub>2</sub>O)- лед) и образцы серии 9: 5 - Zr\_Cч\_N, 6 - Zr\_Cч\_N\_SO4\_5, 7 - Zr\_Cч\_N\_SO4\_10.

В спектрах, представленных на рисунке 5.14, не обнаружены линии интенсивности, соответствующие моноклинной и тетрагональной фазам  $ZrO_2$ . В результате чего можно заключить, что данные фазы полностью отсутствуют в стеклах.

Сопоставление результатов исследований, полученных методами РФА и КР, показывает, что все образцы являются аморфными.

### 5.5. Исследование локальной структуры «циркониевых стекол» методами EXAFS и XANES

На рисунке 5.15 приведены модули фурье-преобразования EXAFS-функций, измеренных выше краев поглощения катионов  $Zr^{+4}$ . Во всех спектрах образцов, независимо от их химического состава, фиксируется наличие двух пиков: первого, соответствующего кислородному окружению катионов (металл - кислород), и второго – катионному окружению (металл – металл). Форма кривых и положение первого пика для всех образцов «циркониевых стекол» свидетельствует об их сходстве с аморфным  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ , особенно в расположении первого координационного окружения (кривая розового цвета). В то же время для  $Zr - Zr$  (вторая координационная сфера проявляется вполне четко) амплитуды пиков аморфного  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и исследуемых образцов почти не совпадают, среднее расстояние между атомами циркония составляет около 3,3 Å, что более всего соответствует образцу сравнения  $ZrO_2$  с

тетрагональной кристаллической структурой. Однако, в литературе есть упоминания о том, что расстояние между катионами циркония могут варьироваться в пределах от 3,35 Å [169] до 3,42 [170], а в некоторых случаях до 3,46 Å [171], что, видимо, определяется природой прекурсора и условиями синтеза  $ZrO_2$ . Высоты пика Zr – Zr у образцов серий 5 и 6 (синтез при 20°C и при 0°C) существенно различаются, что указывает на заметно большее упорядочение структуры стекла при замедлении реакции гидролиза (охлаждении реакционной смеси). Таким образом, более интенсивные и выраженные пики (по сравнению с образцом сравнения – аморфным  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ) позволяют сделать предположение о более упорядоченной структуре, приближенной к кристаллической; образец, полученный из золя с наибольшим содержанием воды, синтез которого велся при комнатной температуре ( $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_1V(H_2O)$ ), наиболее упорядочен.

Спектр XANES  $L_3$ -края поглощения Zr в околопороговом диапазоне демонстрирует, что максимум поглощения остается постоянным для всех образцов и совпадает с эталонными (верхние кривые), степень окисления катиона циркония +4.

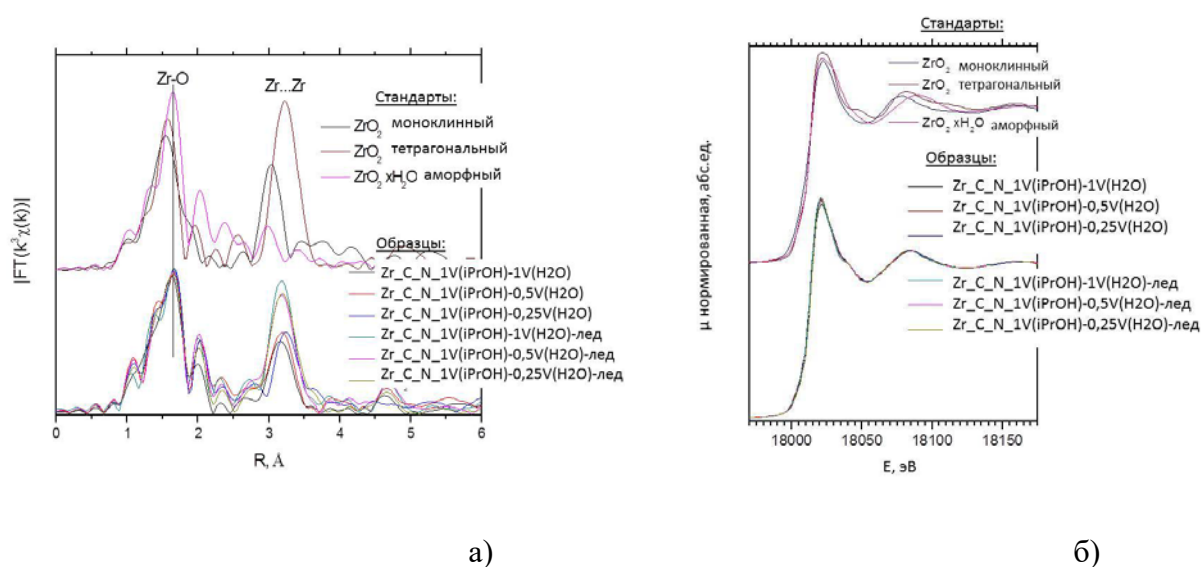


Рисунок 5.15. Спектры EXAFS (после Фурье-преобразования) (а) и XANES (б) образцов «циркониевых стекол», образцы серии 5: 1 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_1V(H_2O)$ , 2 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,5V(H_2O)$ , 3 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,25V(H_2O)$  и 1 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_1V(H_2O)$ -лед, 2 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,5V(H_2O)$ -лед, 3 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)\_0,25V(H_2O)$ -лед.

### 5.6. Определение элементного состава «циркониевых стекол»

Элементный состав микрообластей «циркониевых стекол» был определен с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments, результаты представлены в виде диаграмм содержания элементов в образце и приведены на рисунке 5.16.

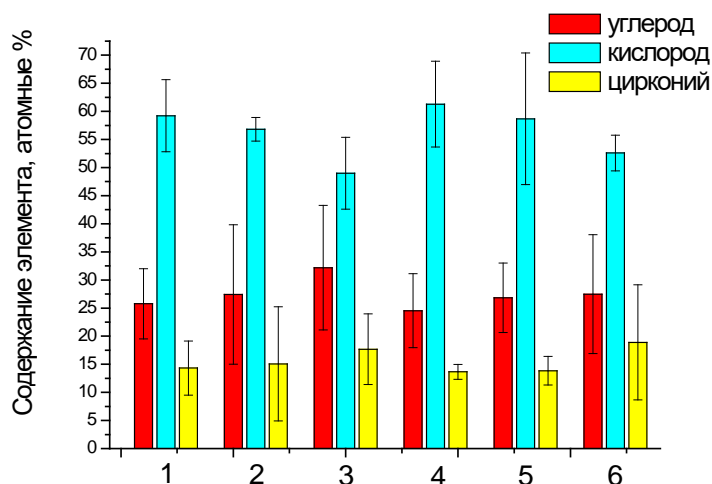


Рисунок 5.16. Элементный состав образцов «циркониевых стекол», полученных в присутствии  $\text{HNO}_3$  из золь, с разным содержанием воды при различных температурных режимах синтеза: 1 -  $\text{Zr}_C_N_1\text{V}(\text{iPrOH})_1\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ , 2 -  $\text{Zr}_C_N_1\text{V}(\text{iPrOH})_0,5\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ , 3 -  $\text{Zr}_C_N_1\text{V}(\text{iPrOH})_0,25\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ ; 4 -  $\text{Zr}_C_N_1\text{V}(\text{iPrOH})_1\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ - лед, 5 -  $\text{Zr}_C_N_1\text{V}(\text{iPrOH})_0,5\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ - лед, 6 -  $\text{Zr}_C_N_1\text{V}(\text{iPrOH})_0,25\text{V}(\text{H}_2\text{O})$ - лед.

Все образцы «циркониевых стекол», независимо от состава (соотношения компонентов пропоксида циркония, воды, азотной кислоты и изопропанола) исходной реакционной смеси, содержат в своем составе 15-18 ат.% углерода. Это свидетельствует о наличии в сухом геле большого количества встроившихся в каркас, сетку  $\text{ZrO}_2$ , органических фрагментов прекурсора – пропоксида циркония или растворителя – изопропанола.

Для образца  $\text{Zr}_C_{Ac}2:3$  определен элементный анализ как исходного геля, так и отожженного при  $350^\circ\text{C}$  (рисунок 5.17).

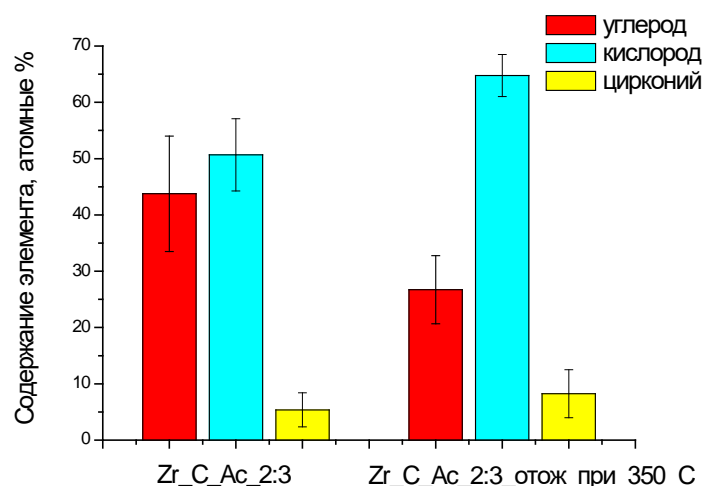


Рисунок 5.17. Элементный состав образца «циркониевого стекла» Zr\_C\_Ac\_2:3 до и после термообработки при 350°C в течении 4 часов.

Образец высушенного стеклообразного геля ZrO<sub>2</sub>, полученный в результате гидролиза пропоксиды циркония в присутствии водного раствора CH<sub>3</sub>COOH, содержит в своем составе больше углерода (до 44 ат.%), чем гель, при синтезе которого использовалась HNO<sub>3</sub>. При термообработке при 350° С (температуре, достаточной для полного удаления остатков растворителя и воды, сорбированных органических веществ) удаляется лишь незначительное количество углерода, в материале его остается 27 ат.%. Это подтверждает вхождение органических фрагментов непосредственно в каркас геля.

### 5.7. Оптические характеристики монолитных «циркониевых стекол»

Одной из основных оптических характеристик материала является коэффициент оптического пропускания света. Коэффициент пропускания ( $T$ ) — безразмерная физическая величина, равная отношению потока излучения  $I$ , прошедшего через среду, к потоку излучения  $I_0$ , упавшего на её поверхность [172]. Коэффициент  $T$  характеризует прозрачность тела (среды) по отношению к падающему излучению [173]. Оптическое свойство пропускания света – внутреннее свойство, напрямую зависит от химического состава и структуры материала.

На рисунке 5.18. представлены спектры пропускания для различных серий «циркониевых стекол», в таблице 5.6 даны численные значения коэффициентов пропускания образцов.



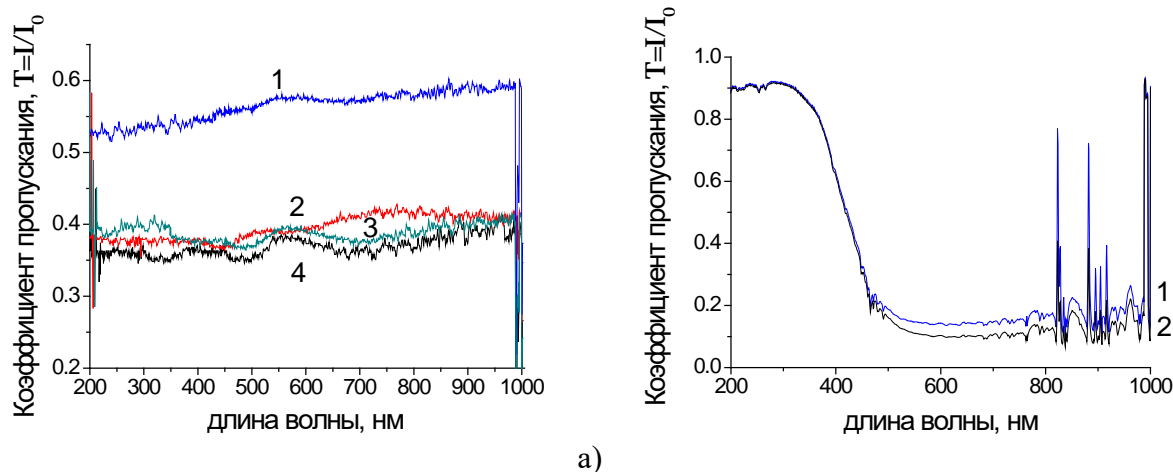


Рисунок 5.18. Спектры коэффициента пропускания «циркониевых стекол», синтезированных из золь в присутствии азотной и уксусной кислот, с разным содержанием воды и при различных температурных режимах, образцы серии 5 и 6 (а): 1-  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H_2O)$ , 2 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H_2O)$ , 3 –  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H_2O)$ -лед, 4 -  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H_2O)$ -лед и образцы серии 7 (б): 1 -  $Zr\_C\_Ac\_1:2$ , 2 -  $Zr\_C\_Ac\_4:7$ .

Таблица 5.6. Таблица сравнения коэффициентов пропускания света для образцов «циркониевых стекол» (различных серий), а также некоторых описанных ранее веществ/материалов (на основе литературных данных)

Маркировка образцов (см. таблицы 2.2-2.4)	Коэффициент пропускания света при определенной длине волны (нм)							
	200	210	220	300	400	600	800	1000
$Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H_2O)$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6
$Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H_2O)$	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
$Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H_2O)$ -лед	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
$Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H_2O)$ -лед	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
$Zr\_C\_Ac\_1:2$	0,9	0,9	0,9	0,9	0,6	0,1	0,2	0,2
$Zr\_C\_Ac\_4:7$	0,9	0,9	0,9	0,9	0,6	0,1	0,1	0,2
t- $ZrO_2$ пленка (прекурсор $ZrCl_4$ ) [174]	0,1	0,1	0,2	0,5	0,8	0,8	0,8	0,9
t- $ZrO_2$ пленка (прекурсор $Zr(OiC_3H_7)_4$ ) [175]	0,04	0,8	0,1	0,6	0,8	0,9	0,9	0,9
c- $ZrO_2$ , стабилизированный $Y_2O_3$ [176]	-	-	-	-	0,08	0,13	0,14	0,15

ZrO <sub>2</sub> наночастицы, стабилизированные [177]	-	-	0,05	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8
Кварцевое стекло КУ-1 [178]	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9

Как видно из данных рисунка 5.18 а и таблицы 5.6, величина коэффициента пропускания для серий «циркониевых стекол», синтез которых осуществлялся в присутствии HNO<sub>3</sub>, в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм достаточно стабильна, но значение его невелико и составляет 0,35-0,42. Совершенно другая картина наблюдается для «циркониевых стекол», которые получены гидролизом Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> с участием CH<sub>3</sub>COOH (рисунок 5.6 б): здесь коэффициент пропускания начинает резко уменьшаться уже при  $\lambda > 350$  нм. В тоже время, для  $\lambda \leq 300$  нм (УФ область) он достаточно высок, составляет 0,9, и практически соответствует коэффициенту пропускания для кварцевых стекол. Интересно, что для пленок t-ZrO<sub>2</sub>, полученных золь-гель методом из пропоксид циркония [175], наблюдается обратная зависимость,  $T$  резко возрастает при увеличении  $\lambda$  более 300 нм, и сохраняет высокие значения  $\sim 0,8-0,9$  вплоть до  $\lambda = 1000$  нм. У обоих образцов «циркониевых стекол», синтезированных в присутствии CH<sub>3</sub>COOH (рисунок 5.6 б), в ИК области наблюдаются «шумы», которые, возможно, возникают из-за дефектов в структуре монолита стекла (микротрещины, микропузырьки и т.д.), что может быть связано с выгоранием органических остатков.

Для «циркониевых стекол», полученных гидролизом в присутствии HNO<sub>3</sub>, не удалось получить высоких значений  $T$ . Однако, наблюдаемые значения, находящиеся в пределах 0,5-0,6 (для образца Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H<sub>2</sub>O)) и 0,4 (для образцов Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H<sub>2</sub>O), Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,5V(H<sub>2</sub>O)-лед, Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H<sub>2</sub>O)-лед) практически не изменяются во всем диапазоне  $\lambda$  от 200 до 1000 нм. Стоит подчеркнуть, что значения  $T$  определены не для тонких слоев материала (пленок), а для объемных образцов «циркониевых стекол», толщина которых составляла 0,5 см. В тонких слоях значения  $T$  могут быть существенно выше.

С помощью спектральной эллипсометрии были определены оптические константы (коэффициенты) для одного из образцов «циркониевого стекла», а именно Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H<sub>2</sub>O). Для выполнения корректных измерений в рамках данной методики был специально изготовлен монолит стекла в форме, близкой к прямоугольному параллелепипеду, с одной абсолютно плоской ровной гранью.

Оптические константы (показатели преломления света  $n$  и поглощения  $k$ ), которые получаются в результате эллипсометрических измерений – это фундаментальные характеристики вещества, поэтому с их помощью можно охарактеризовать широкий спектр физических параметров: состав соединений, плотность материала и структурное состояние

аморфного вещества. Для прозрачных материалов, частично поглощающих излучение, коэффициент рефракции (коэффициент преломления света) можно представить в виде комплексной записи, состоящей из реальной ( $n$ ) и мнимой частей ( $ik$ ):

$$n' = n + ik, \quad (5.2)$$

где  $k$  – коэффициент экстинкции. Коэффициент экстинкции связан простым соотношением с коэффициентом поглощения:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (5.3)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $\lambda$  – длина волны;

Расчет величин оптических констант  $n$  и  $k$  для построения кривых по экспериментальным данным был выполнен с помощью программного обеспечения DeltaPsi2 (Horiba Scientific, Japan), вычисления проводились путем поиска этих параметров с расчетом функции ошибки по методу наименьших квадратов (критерий согласия Пирсона) с учетом погрешности параметров. Было предложено две возможных оптических модели образца:

Первая модель – образец монолитный, сплошной (например, как плавленый кварц), дисперсии действительной и мнимой частей показателя преломления выглядят следующим образом (рисунок 5.19). Расчет основан на уравнении Френеля для отражения света от плоской границы полубесконечного образца [136]. Значения показателя преломления кристаллического  $ZrO_2$  взяты из «Оптической базы данных Sopra SA».

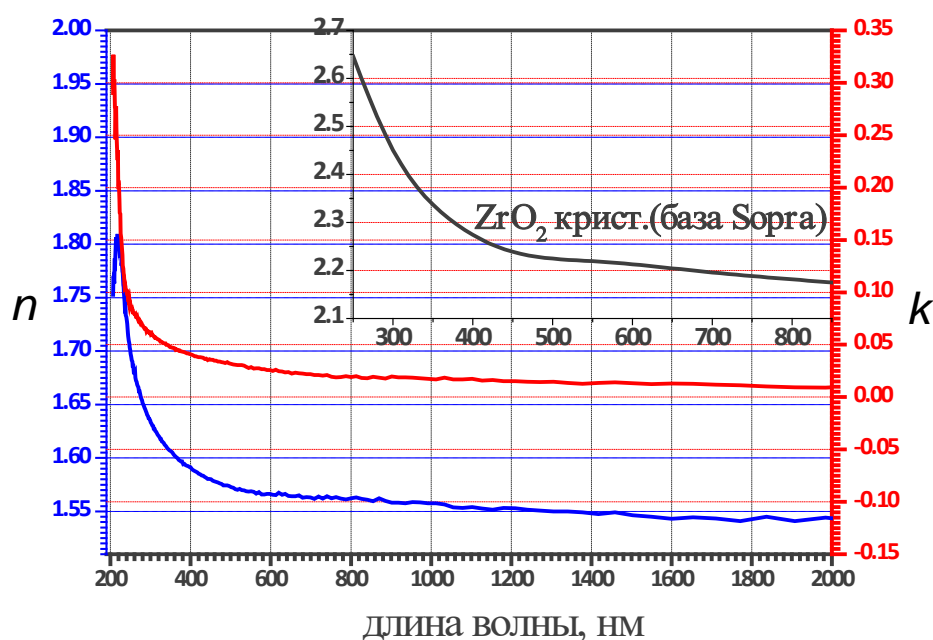


Рисунок 5.19. Зависимость оптических констант  $n$  и  $k$  от длины волны для образца  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H_2O)$  согласно модели 1 (монолитный сплошной).

Вторая модель – модель эффективной среды на основе уравнения Бруггемана (изотропная модель Бруггемана), когда образец рассматривается как эффективная двухкомпонентная среда, состоящая из диоксида циркония и пор [179, 180]. Дисперсия аппроксимировалась тройными пиками Лоренца, вторым компонентом выбрали воздух. В соответствии с расчетом критерий согласия Пирсона равен 0,52. Оптические константы по расчетным данным представлены на рисунке 5.20, доля  $ZrO_2$ , согласно данной модели, составляет 50%. Значение показателя преломления  $n$  существенно выше такового, взятого из оптической базы данных (Sopra SA). Это явление видимо, вызвано эффектом поглощения в видимой области, т.к. значительное поглощение обычно сопровождается высоким показателем преломления.

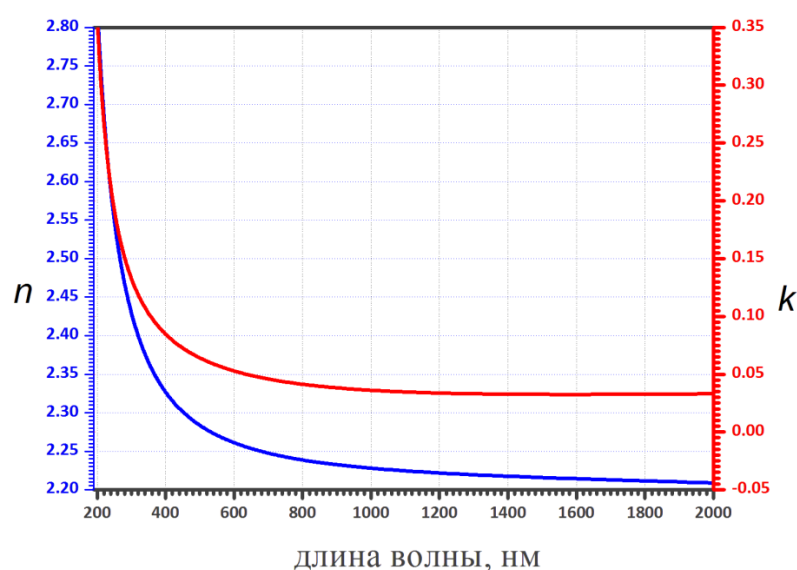


Рисунок 5.20. Зависимость оптических констант  $n$  и  $k$  от длины волны для образца  $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H_2O)$  согласно модели 2 (изотропная модель Бруггемана).

В таблице 5.7 приведены рассчитанные значения показателей преломления образца (для двух моделей, соответственно), для сопоставления приведены литературные данные для различных веществ и материалов.

Таблица 5.7. Показатели преломления света для образца «циркониевого стекла» ( $Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H_2O)$ ) и различных веществ/материалов сравнения

Образец/материал	Показатель преломления света при определенной длине волны, нм					
	215,0	240,0	488,0	588,0	632,8	1000
Модель 1 (монокристалл)	1,81	1,73	1,57	1,57	1,57	1,56

Модель 2 (эффективная среда)	2,73	2,94	2,29	2,26	2,26	2,23
ZrO <sub>2</sub> кристаллический (база Sopra SA) [181]	-	-	2,23	2,21	2,21	-
t-ZrO <sub>2</sub> [182]	-	-	2,21	2,20	2,19	-
c-ZrO <sub>2</sub> [183]	-	-	2,18	2,16	2,15	-
Кварцевое стекло, полученное по золь-гель технологии ( $t_{\text{спек}}=1200^{\circ}\text{C}$ ) [184]	-	-	-	-	1,46	-
Стекло категории ЛКЗ	-	-	-	1,49	-	-
Стекло категории К 8	-	-	-	1,52	1,51	-
Стекло категории СТК 9	-	-	-	1,74	-	-
Кварцевое стекло КВ, ГОСТ 15130—86 [185]	1,55	1,53	1,51	1,46	1,46	1,45

Стекло на основе аморфного ZrO<sub>2</sub> обладает весьма высоким коэффициентом оптического преломления, значения  $n$  лежит в пределах от 1,56 до 1,8 (для модели 1) и от 2,2 до 2,7 (для модели 2). Эти значения соответствуют данным литературы для кристаллического ZrO<sub>2</sub> (таблица 5.5) и существенно превышают аналогичный коэффициент для SiO<sub>2</sub>, который равен 1,51 (при 1000 нм) для плавленого стекла. Высокий коэффициент преломления «циркониевого стекла» свидетельствует о том, что данный материал имеет перспективы применения в оптике и микроэлектронике.

### Заключение по главе 5

✓ Экспериментально определены условия синтеза гелей на основе золь из пропоксид циркония, гидролизованного в присутствии азотной или уксусной кислот, из которых при длительной сушке в течение 4 месяцев при температуре от 50 до 150°C получены монолитные прозрачные материалы с различной степенью пористости – так называемые «циркониевые стекла»;

✓ «Циркониевые стекла» представляют собой аморфные материалы, с ближайшим окружением атомов Zr, тяготеющим к упорядочению (кристалличности);

✓ Мезоструктура «циркониевых стекол» имеет трехуровневую иерархическую организацию. Первый уровень представлен наночастицами ZrO<sub>2</sub> размером 0,6-0,7 нм с гладкой поверхностью, которые формируют частицы второго уровня – массово-фрактальные или

объемно-фрактальные кластеры размером порядка 20-40 нм. Третий – уровень агрегаты размером 1,6-2,2 мкм, которые имеют диффузную поверхность.

✓ Ряд образцов «циркониевых стекол» имеет высокие оптические характеристики: высокое значение коэффициента оптического преломления, равное 2,2-2,7, для образцов «циркониевых стекол», полученных из золь в присутствии  $\text{HNO}_3$  и высокое значение коэффициента оптического пропускания света, равное 0,9, для образцов «циркониевых стекол» полученных из золь в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в диапазоне длин волн 200 - 350 нм, прозрачность, монолитность, отсутствие внутренних дефектов.

## ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ, СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

### 6.1. Влияние условий золь-гель синтеза на мезоструктуру и фазовый состав аэрогелей

На основе проведенных нами экспериментальных исследований (глава 2, п. 2.2.2 и п. 2.2.3) были определены условия получения золь-гелей на основе  $Zr(OC_3H_7)_4$  по методике [119] и нашей авторской методике [186, 187]. Было исследовано влияние природы органических растворителей и режима промывки гелей на основе  $ZrO_2$  на состав и структуру аэрогелей. Были определены режимы сушки гелей в сверхкритических условиях в различных растворителях, позволяющие получить объемные образцы аэрогелей.

Старение гелей и промывка их растворителями – важный этап в процессе синтеза аэрогелей. В ходе этих процессов происходит растворение, пересаживание и рост частиц аэрогеля, а также удаление воды, непрореагировавших остатков органических веществ и кислот. Поэтому строение и свойства готового продукта, аморфного диоксида циркония, будут определяться природой и свойствами реакционной среды, в т.ч. в значительной степени природой растворителя. В качестве растворителей в данной работе были выбраны спирты: этанол (EtOH), метанол (MeOH), гексафторизопропанол (ГФИП), эфиры: диэтиловый эфир ( $Et_2O$ ) и метил-трет-бутиловый эфир (Me-t-Bu\_ether) и ацетон. Согласно литературным данным [126], среди спиртов ГФИП имеет самую низкую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 16,7$ ) по сравнению с нефторированными спиртами ( $\epsilon = 24,3$  для этанола,  $\epsilon = 32,6$  для метанола) и, следовательно, его способность растворять гидратированный оксид циркония может быть ниже, чем у этанола и метанола, что должно приводить к образованию более мелких частиц матрицы  $ZrO_2$  и более узких межчастичных пор. Как следствие, формируется материал с более высокой удельной площадью поверхности. Эфиры имеют самую низкую, среди представленных растворителей, диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 4,3$  для диэтилового и  $\epsilon = 2,4$  для метил-трет-бутилового эфира), а ацетон – промежуточную между спиртами и эфирами –  $\epsilon = 20,9$ . Кроме того, указанные растворители имеют достаточно низкие (по сравнению с водой) параметры образования сверхкритического флюида, находящиеся в температурном диапазоне 190-243 °С, что позволяет избежать кристаллизации аэрогеля в процессе сушки [125].

В таблице 6.1 представлено описание внешнего вида аэрогелей, полученных в условиях золь-гель синтеза с использованием  $Zr(OC_3H_7)_4$  и разных кислот – сильной неорганической азотной ( $HNO_3$ ) и слабой органической уксусной ( $CH_3COOH$ ). Как было описано в главе 2,

выбор этих кислот обусловлен тем, что только в их присутствии удалось получить гели с однородной структурой, устойчивые к синерезису.

Таблица 6.1. Феноменологическое описание аэрогелей, полученных из золей на основе  $Zr(OC_3H_7)_4$  и азотной или уксусной кислот, при разных условиях промывки и сверхкритической сушки

№	Условные обозначения образцов	Растворитель, в котором промывался и сушился гель	Условия сверхкритической сушки		Внешний вид образца (цвет и прозрачность)
			t, °C	p, бар	
Золь-гель синтез в присутствии $HNO_3$					
1.	Zr_A_N_acetone	ацетон	245±5	52,5±2,5	серо-черный, непрозрачный
2.	Zr_A_N_HFIP	гексафторизопропанол	215±5	47,5±2,5	молочно-желтоватый, непрозрачный
3.	Zr_A_N_Et <sub>2</sub> O	диэтиловый эфир	215±5	55±5	темно-коричневый, непрозрачный
4.	Zr_A_N_MeOH	метанол (абсолютный)	-	-	полная деструкция геля через 1 сутки промывки в растворителе
5.	Zr_A_N_Me-t-Bu_ether	метилтретбутиловый эфир	245±5	47,5±2,5	коричневый, полупрозрачный
6.	Zr_A_N_EtOH	этанол (абсолютный)	265±5	82,5±7,5	бежевый, полупрозрачный
Золь-гель синтез в присутствии $CH_3COOH$					
7.	Zr_A_Ac_4:7_EtOH	Этанол (абсолютный)	265±	82,5±7,5	белый, непрозрачный
8.	Zr_A_Ac_2:3_EtOH	Этанол (абсолютный)	265±5	82,5±7,5	белый, непрозрачный



9.	Zr_A_Ac_1:1_EtOH	Этанол (абсолютный)	265±5	82,5±7,5	белый, непрозрачный
10.	Zr_A_Ac_EtOH	Этанол (абсолютный)	265±5	82,5±7,5	белый, непрозрачный
11.	Zr_A_Ac_4:7_HFIP	Гексафторизопропанол	-	-	полная деструкция геля через 1 сутки промывки в растворителе
12.	Zr_A_Ac_4:7_Et <sub>2</sub> O	Диэтиловый эфир	215±5	55±5	белый, непрозрачный

Как видно из данных таблицы 6.1, влияние условий золь-гель синтеза весьма существенно. На этапе промывки гелей было выявлено, что метанол вызывает деструкцию геля, синтезированного исходя из  $Zr(OC_3H_7)_4$  и  $HNO_3$  (гель полностью растворился в течение первых суток промывки). Остальные растворители после СК сушки позволяют получить объемные аэрогели различной степени прозрачности (рисунок 6.1). Наиболее прозрачным является аэрогель, полученный при промывке этанолом. Практически все образцы аэрогелей окрашены в желтый или коричневый цвет и имеют склонность к растрескиванию.



Рисунок 6.1. Образцы аэрогелей, полученных из золь-гелей в присутствии  $HNO_3$ , слева направо: Zr\_A\_N\_HFIP, Zr\_A\_N\_Et<sub>2</sub>O, Zr\_A\_N\_Me-t-Bu\_ether, Zr\_A\_N\_EtOH.

Все аэрогели, полученные из гелей на основе  $Zr(OC_3H_7)_4$  и  $CH_3COOH$ , отличаются чрезвычайной хрупкостью, рассыпаются на мелкие кусочки при малейшем прикосновении. Гели, полученные с использованием  $CH_3COOH$ , при промывке гексафторизопропанолом полностью разрушаются (таблица 6.1).

Кроме  $HNO_3$  и  $CH_3COOH$ , для золь-гель синтеза аэрогелей исходя из  $Zr(OC_3H_7)_4$  использовалась сильная минеральная кислота  $H_2SO_4$ . Основываясь на данных авторов [188, 189], мы предполагали, что сульфатирование аэрогелей  $ZrO_2$  может положительно сказаться на

их целевых характеристиках, например, усилить их каталитические свойства. В таблице 6.2 приведено описание внешнего вида сульфатированных аэрогелей и ксерогелей, промытых в различных органических растворителях и высушенных как на воздухе, так и в условиях сверхкритической сушки.

Таблица 6.2. Феноменологическое описание сульфатированных аэрогелей и ксерогелей, полученных из золь на основе  $Zr(OC_3H_7)_4$  при использовании разных кислот и различных условий сверхкритической сушки

№	Условные обозначения образцов	Растворитель, в котором промывался и сушился гель	Условия сверхкритической сушки		Внешний вид образца (цвет и прозрачность)
			t, °C	p, бар	
1.	Zr_A_N_HFIP_5S	гексафторизопропанол	215±5	47,5±2,5	светло-коричневый, полупрозрачный
2.	Zr_A_N_HFIP_10S	гексафторизопропанол	215±5	47,5±2,5	светло-коричневый, полупрозрачный
3.	Zr_A_N_Et <sub>2</sub> O_5S	диэтиловый эфир	215±5	55±5	темно-коричневый, непрозрачный
4.	Zr_A_N_Et <sub>2</sub> O_10S	диэтиловый эфир	215±5	55±5	темно-коричневый, непрозрачный
5.	Zr_K_N_5S	не промывался	230±3	1	Желтовато-белый порошок
6.	Zr_K_N_10S	не промывался	230±3	1	Желтовато-белый порошок
7.	Zr_K_N_EtOH	Этанол (абсолютный), на воздухе	230±3	1	Желтовато-белый порошок
8.	Zr_A_Ac_4:7_HFIP_5S	гексафторизопропанол	215±5	47,5±2,5	светло-коричневый, полупрозрачный
9.	Zr_A_Ac_4:7_HFIP	гексафторизопропанол	215±5	47,5±2,5	светло

	_10S				коричневый, полупрозрачный
10.	Zr_A_Ac_4:7_Et <sub>2</sub> O _5S	диэтиловый эфир	215±5	55±5	темно- коричневый, непрозрачный
11.	Zr_A_Ac_4:7_Et <sub>2</sub> O _10S	диэтиловый эфир	215±5	55±5	темно- коричневый, непрозрачный
12.	Zr_K_Ac_4:7_5S	не промывался	230±3	1	желтый порошок
13.	Zr_K_Ac_4:7_10S	не промывался	230±3	1	желтый порошок

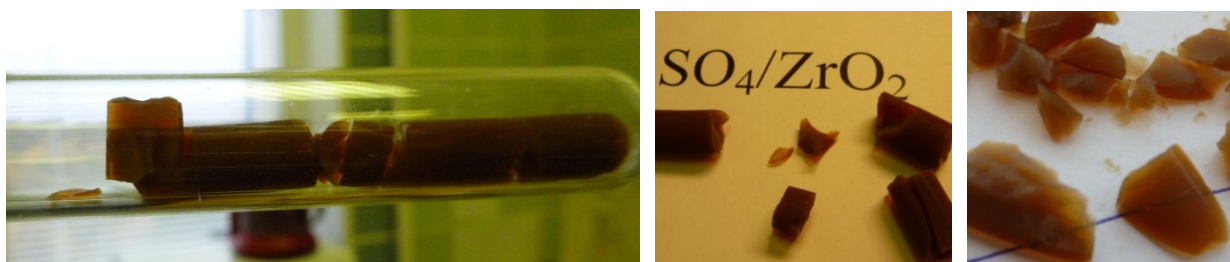


Рисунок 6.2. Образцы сульфатированных аэрогелей, полученных из золь в присутствии HNO<sub>3</sub>, слева направо: Zr\_A\_N\_HFIP\_10S, Zr\_A\_N\_Et<sub>2</sub>O\_5S, Zr\_A\_Ac\_4:7\_HFIP\_5S.

Образцы сульфатированных аэрогелей (таблица 6.2 и рисунок 6.2) окрашены в коричневый цвет, хрупки и при механическом воздействии крошатся на мелкие кусочки.

В первую очередь, как наиболее важная характеристика нового материала, была оценена пористость аэрогелей, а именно, с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота определена удельная площадь поверхности образцов (таблица 6.3).

Таблица 6.3. Величина удельной площади поверхности аэрогелей и ксерогелей на основе ZrO<sub>2</sub>, полученных при различных условиях золь-гель синтеза

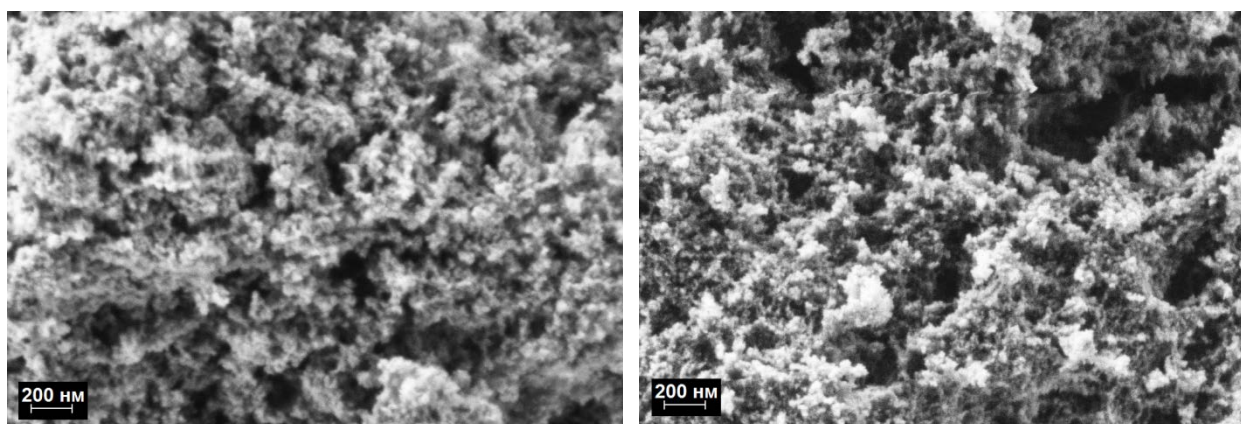
Аэрогели	Величи на S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Сульфатированные аэрогели	Величи на S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Ксерогели*	Величи на S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
Золь-гель синтез в присутствии HNO <sub>3</sub>					
Zr_A_N_acetone	400±60	Zr_A_N_HFIP_5S	490±50	Zr_K_N_5S	3±1
Zr_A_N_HFIP	500±50	Zr_A_N_HFIP_10S	520±60	Zr_K_N_10S	3±1

Zr_A_N_EtOH	250±37	Zr_A_N_Et <sub>2</sub> O_5S	490±50	Zr_K_N_EtOH	0±0
Zr_A_N_Et <sub>2</sub> O	490±60	Zr_A_N_Et <sub>2</sub> O_10S	490±50		
Zr_A_N_Me-t-Bu_ether	400±40				
Золь-гель синтез в присутствии CH <sub>3</sub> COOH					
Zr_A_Ac_4:7_EtOH	200±25	Zr_A_Ac_4:7_Et <sub>2</sub> O_5S	244±25	Zr_K_Ac_4:7_5S	0±0
Zr_A_Ac_2:3_EtOH	210±20	Zr_A_Ac_4:7_Et <sub>2</sub> O_10S	505±50	Zr_K_Ac_4:7_10S	0±0
Zr_A_Ac_1:1_EtOH	200±20				
Zr_A_Ac_EtOH	220±25				
Zr_A_Ac_4:7_Et <sub>2</sub> O	220±25				

\*Ксерогели получены сушкой гелей на воздухе при температуре 230 °С.

Из данных таблицы 6.4 видно, что аэрогели на основе диоксида циркония имеют достаточно большую величину удельной площади поверхности, от 250 до 500 м<sup>2</sup>/г.  $S_{уд}$  напрямую зависит от типа растворителя, применяемого при сушке. Наибольшая величина  $S_{уд} = 500$  м<sup>2</sup>/г достигается при сверхкритической сушке геля в ГФИП и диэтиловом эфире. Полные изотермы адсорбции - десорбции для аэрогелей приведены в работах [186, 187]. Полученные изотермы относятся к изотермам IV типа с выраженной петлей гистерезиса. Это значит, что все образцы аэрогелей представляют собой мезопористые материалы. Необходимо отметить, что аэрогель Zr\_A\_N\_HFIP содержит значительно большее количество пор размером менее 10 нм по сравнению с аэрогелями, приготовленными с использованием этанола [186].

Микрофотографии аэрогелей на основе ZrO<sub>2</sub> (рисунок 6.3) наглядно демонстрируют рыхлую, пористую структуру материала.



а)

б)

Рисунок 6.3. РЭМ изображения аэрогелей, полученных из золь в присутствии HNO<sub>3</sub>

Zr\_A\_N\_EtOH (а) и Zr\_A\_N\_HFIP (б).

Рентгенограммы аэрогелей, полученных из золей в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рисунок 6.4 б), соответствуют рентгенограммам аморфного гидратированного диоксида циркония, осажденного из водных растворов неорганических солей циркония или пропоксида циркония [146, 149]. Рентгенограммы аэрогелей, полученных из золей в присутствии  $\text{HNO}_3$ , отражают плохо окристаллизованный, с преобладанием аморфной структуры материал, с включениями кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  нанометрового размера, о чем свидетельствует широкий пик  $2\theta \sim 30^\circ$ . Исключением является аэрогель  $\text{Zr\_A\_N\_EtOH}$ , высушенный в этаноле (рисунок 6.4 а, кривая 1), который представляет собой закристаллизовавшийся материал, содержащий смесь двух кристаллических фаз  $\text{ZrO}_2$  – стабильную моноклинную (PDF 37-1484) и метастабильную тетрагональную (PDF 42-1164). Объемная доля тетрагональной фазы составляет приблизительно 85%. Вероятно, процессы кристаллизации при сверхкритической сушке в этаноле происходят в силу того, что температура нагрева в этом случае ( $\sim 265^\circ\text{C}$ ) выше, чем при сверхкритической сушке в других растворителях ( $215 - 245^\circ\text{C}$ ) (раздел 2.2.3). Известно, что кристаллизация гидратированного  $\text{ZrO}_2$  во время гидротермальной обработки происходит при  $200 - 250^\circ\text{C}$  в зависимости от способа получения геля [190].

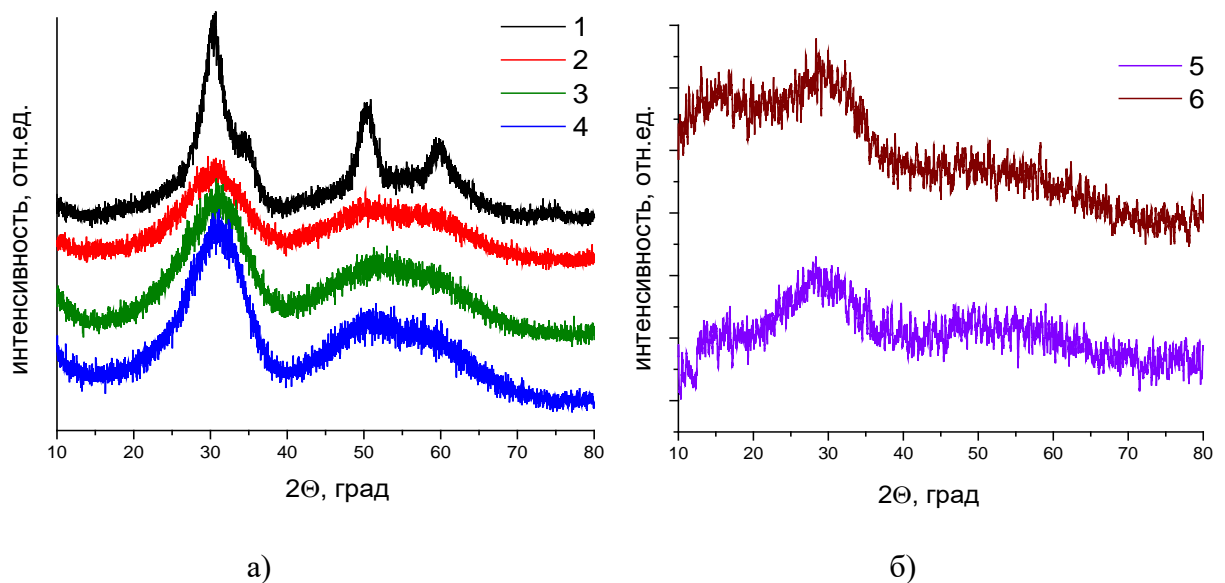


Рисунок 6.4. Фрагменты рентгенограмм аэрогелей на основе  $\text{ZrO}_2$ , полученных из золей в присутствии  $\text{HNO}_3$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 1 -  $\text{Zr\_A\_N\_EtOH}$ , 2 -  $\text{Zr\_A\_N\_HFIP}$ , 3 -  $\text{Zr\_A\_N\_Et}_2\text{O}$ , 4 -  $\text{Zr\_A\_N\_Me-t-Bu}$ , 5 -  $\text{Zr\_A\_Ac\_4:7\_Et}_2\text{O}$ , 6 -  $\text{Zr\_A\_Ac\_4:7\_Et}_2\text{O\_10S}$ .

Диффракционные максимумы на рентгенограмме 1 (рисунок 6.4) достаточно широкие, что указывает на очень малый размер кристаллитов (наночастиц)  $\text{ZrO}_2$ , средний размер  $D_{\text{ОКР}}$  которых, был рассчитан с помощью метода Дебая-Шеррера и составил примерно 6 нм. Необходимо отметить, что такие же мелкие частицы характерны для  $\text{ZrO}_2$ , полученного при

осаждении из водного раствора нитрата циркониила, с последующим прокаливанием при температуре 270 - 380°C [146].

## 6.2. Эволюция пористости и фазового состава аэрогелей в процессе термообработки

Были проведены феноменологические наблюдения за изменением окраски порошков аэрогелей в результате термического воздействия при температурах 400, 500 и 600° С. Результаты наблюдений приведены в таблице 6.4 и на рисунке 6.5.

Таблица 6.4. Феноменологические наблюдения за изменением окраски аэрогелей в результате термического воздействия при температурах 400, 500 и 600° С

Аэрогель, условное обозначение	Цвет исходного аэрогеля	Цвет аэрогеля после отжига при температуре, °С		
		400	500	600
Zr_A_N_EtOH	Кремовый	Белый	Белый	Белый
Zr_A_N_HFIP	Желтовато- белый	Бежевый	Желтовато- серовато- белый	Белый
Zr_A_N_Et <sub>2</sub> O	Коричневый	Желтовато- белый	Белый	Белый
Zr_A_N_Me-t- Bu_ether	Желтовато коричневый	Желтовато- белый	Белый	Белый

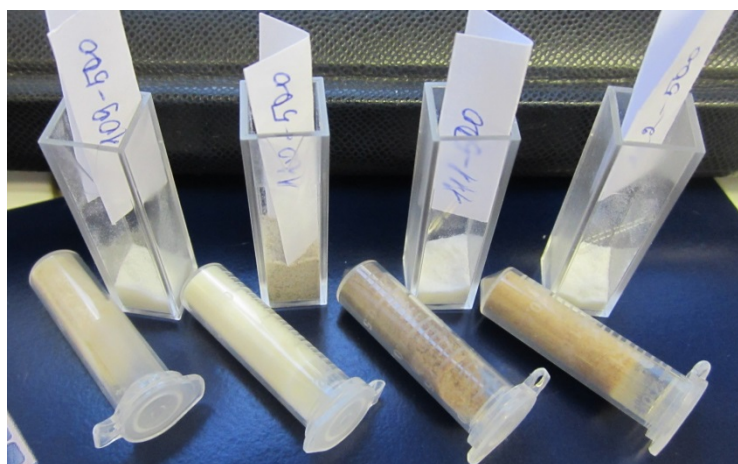


Рисунок 6.5. Фотографии порошков аэрогелей на основе ZrO<sub>2</sub>, полученных из золь в присутствии HNO<sub>3</sub>, слева направо нижний ряд – исходные аэрогели Zr\_A\_N\_EtOH, Zr\_A\_N\_HFIP, Zr\_A\_N\_Et<sub>2</sub>O, Zr\_A\_N\_Me-t-Bu\_ether, верхний ряд – аэрогели, отожженные при 500°С.



Наличие окраски аэрогелей (в диапазоне от коричневого до светло-желтого цвета) вероятнее всего связано с присутствием следовых остатков органических веществ - прекурсоров и продуктов реакции, сохранившихся в матрице аморфного геля  $ZrO_2$ , в том числе в закрытых полостях. Кроме того, возможно образование химических связей между функциональными группами прекурсоров, органических растворителей, продуктов их взаимодействия и  $ZrO_2$ -образующим каркасом. В дальнейшем, при отжиге, видимо происходит частичное обугливание органических веществ в закрытых полостях в матрице при недостатке  $O_2$ , что влечет за собой окрашивание порошков аэрогелей в желтовато-коричневые цвета. При дальнейшем нагреве до температуры  $500^\circ C$ , происходит практически полная кристаллизация, разрушение аморфной структуры геля, в том числе раскрытие полостей и полное выгорание органических веществ. Это утверждение подтверждается чисто-белой окраской порошков всех образцов аэрогелей, отожженных при температуре  $600^\circ C$ .

Разрушение пористой структуры аэрогелей в результате нагрева дополнительно подтверждается данными БЭТ (рисунок 6.6). Видно монотонное изменение (уменьшение) величины удельной площади поверхности аэрогелей при повышении температуры отжига. Так, при температуре  $400^\circ C$  образцы обладают площадью поверхности  $\sim 130 - 140 \text{ м}^2/\text{г}$ , при  $500^\circ C$  – около  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ , а при  $600^\circ C$  –  $20-50 \text{ м}^2/\text{г}$ , то есть имеют практически гладкую поверхность, присущую кристаллическому  $ZrO_2$ . Переход аморфных аэрогелей в кристаллическое состояние подтверждается данными РФА.

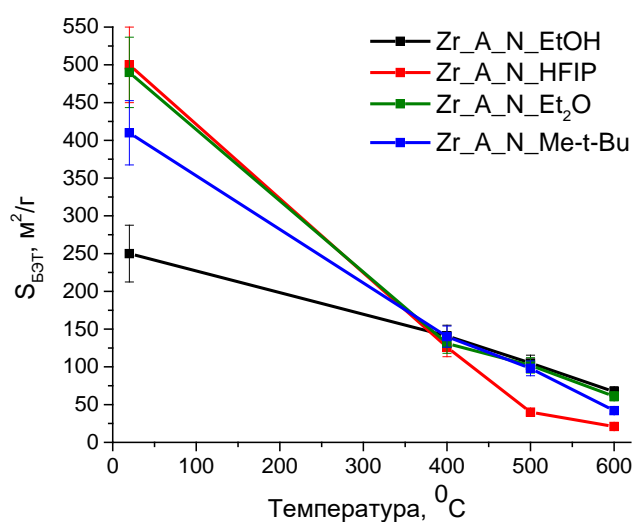


Рисунок 6.6. Изменение величин площади удельной поверхности аэрогелей в результате отжига при температуре  $400-600^\circ C$ .

Для более подробного анализа эволюции структуры аэрогелей в процессе термической обработки были получены данные гравиметрического и дифференциально-термического анализов (рисунок 6.7).

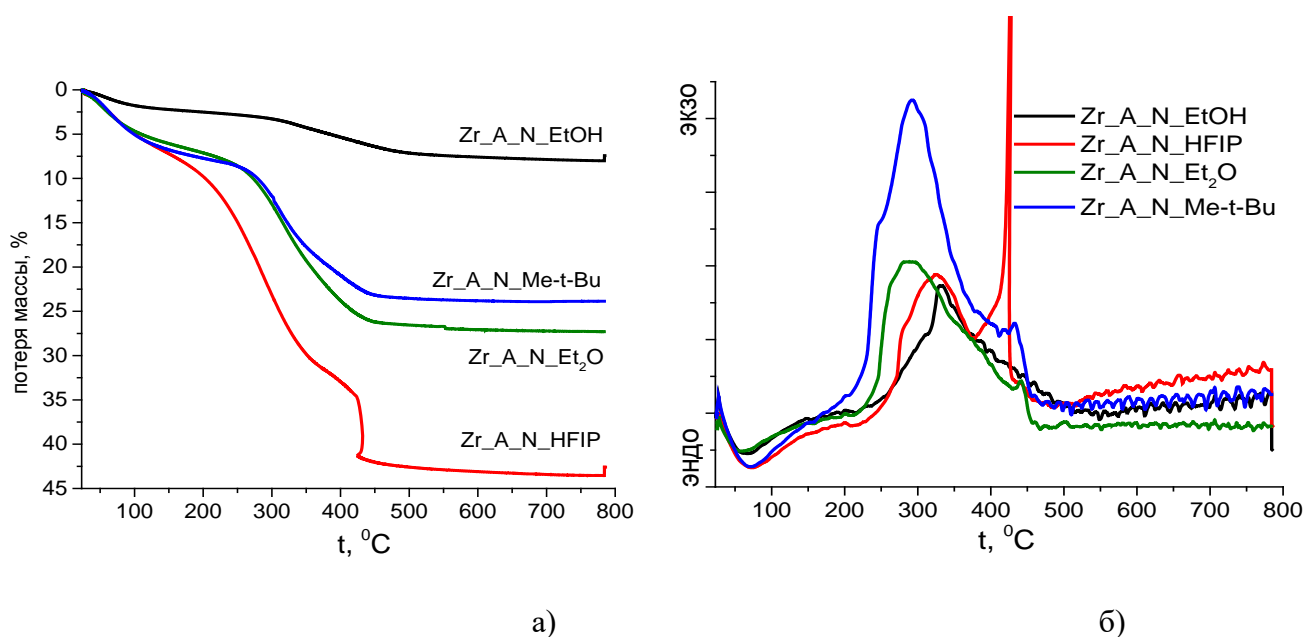


Рисунок 6.7. Данные гравиметрического (а) и дифференциально-термического анализов (б) аэрогелей, полученных из золь с добавлением  $\text{HNO}_3$ , высушенных с использованием различных органических растворителей, образцы: Zr\_A\_N\_EtOH, Zr\_A\_N\_HFIP, Zr\_A\_N\_Et<sub>2</sub>O, Zr\_A\_N\_Me-t-Bu.

Термический анализ показал (рисунок 6.7 а), что все аэрогели демонстрируют потерю массы при нагревании на воздухе до 800°C. Стадия низкотемпературного термолиза (50-100°C), сопровождаемая эндотермическим эффектом (рисунок 6.7 б), связана с десорбцией физически связанной воды и других летучих низкомолекулярных веществ, присутствующих в аэрогелях, обладающих высокой удельной поверхностью. Соответственно потеря массы на первой стадии составила 2% для образца Zr\_A\_N\_EtOH и около 7% для образцов Zr\_A\_N\_HFIP, Zr\_A\_N\_Et<sub>2</sub>O и Zr\_A\_N\_Me-t-Bu.

При дальнейшем повышении температуры все аэрогели претерпевают многостадийную потерю массы, что сопровождается экзотермическими эффектами, связанными с окислением и разложением органических соединений, химически связанных с матрицей диоксида циркония. Общая потеря массы аэрогеля, высушенного в ГФИП, более 43%, что заметно выше, чем для других аэрогелей, высушенных в эфирах (потеря массы 24% и 27%), особенно в этаноле (общая потеря массы около 8%). Эти результаты согласуются с данными РСМА, показывающими высокую концентрацию фтора (более 3 атомов F на 1 атом Zr) на поверхности аэрогеля,



высушенного в ГФИП [186]. Таким образом, было выявлено, что аэрогели, полученные при сушке в ГФИП, несут на себе химически связанные ОН и  $\text{CF}_3$  группы, удаление которых соответствует интенсивной потере массы при  $230 - 360^\circ$  и около  $430^\circ\text{C}$  [186]. Эти результаты хорошо согласуются с вышепредставленными данными низкотемпературной адсорбции азота (рисунок 6.6).

Экзотермические пики в области  $230 - 370^\circ\text{C}$  (рисунок 6.7 б) достаточно резкие, что указывает на быстрое выделение и горение органических компонентов. На кривых ДТА для аэрогелей  $\text{Zr\_A\_N\_HFIP}$  и  $\text{Zr\_A\_N\_Me-t-Bu}$  при температуре  $440^\circ\text{C}$  присутствуют дополнительные резкие экзотермические пики, которые вызваны процессом кристаллизации  $\text{ZrO}_2$ .

Общая потеря массы образцов аэрогелей, высушенных в эфирах, по сравнению с аэрогелем, высушенным в этаноле, составляет 23-27% и 8%, соответственно (рисунок 6.7 а). Это может быть связано с высокой удельной площадью поверхности аэрогелей высушенных в эфирах, по сравнению с аэрогелями, высушенными в спиртах (рисунок 6.6 и таблица 6.3), следовательно с большим содержанием адсорбированных органических и неорганических соединений и воды.

Известно, что при отжиге геля  $\text{ZrO}_2$  процесс кристаллизации начинается при температурах  $350 - 400^\circ\text{C}$  и приводит к формированию кристаллитов размером 15-20 нм [146]. Поэтому, для выявления особенностей формирования кристаллических фаз из аморфной фазы, были получены рентгенограммы образцов аэрогелей  $\text{Zr\_A\_N\_EtOH}$ ,  $\text{Zr\_A\_N\_HFIP}$ ,  $\text{Zr\_A\_N\_Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr\_A\_N\_Me-t-Bu}$ , отожженных при температурах 400, 500 и  $600^\circ\text{C}$  (рисунок 6.8).

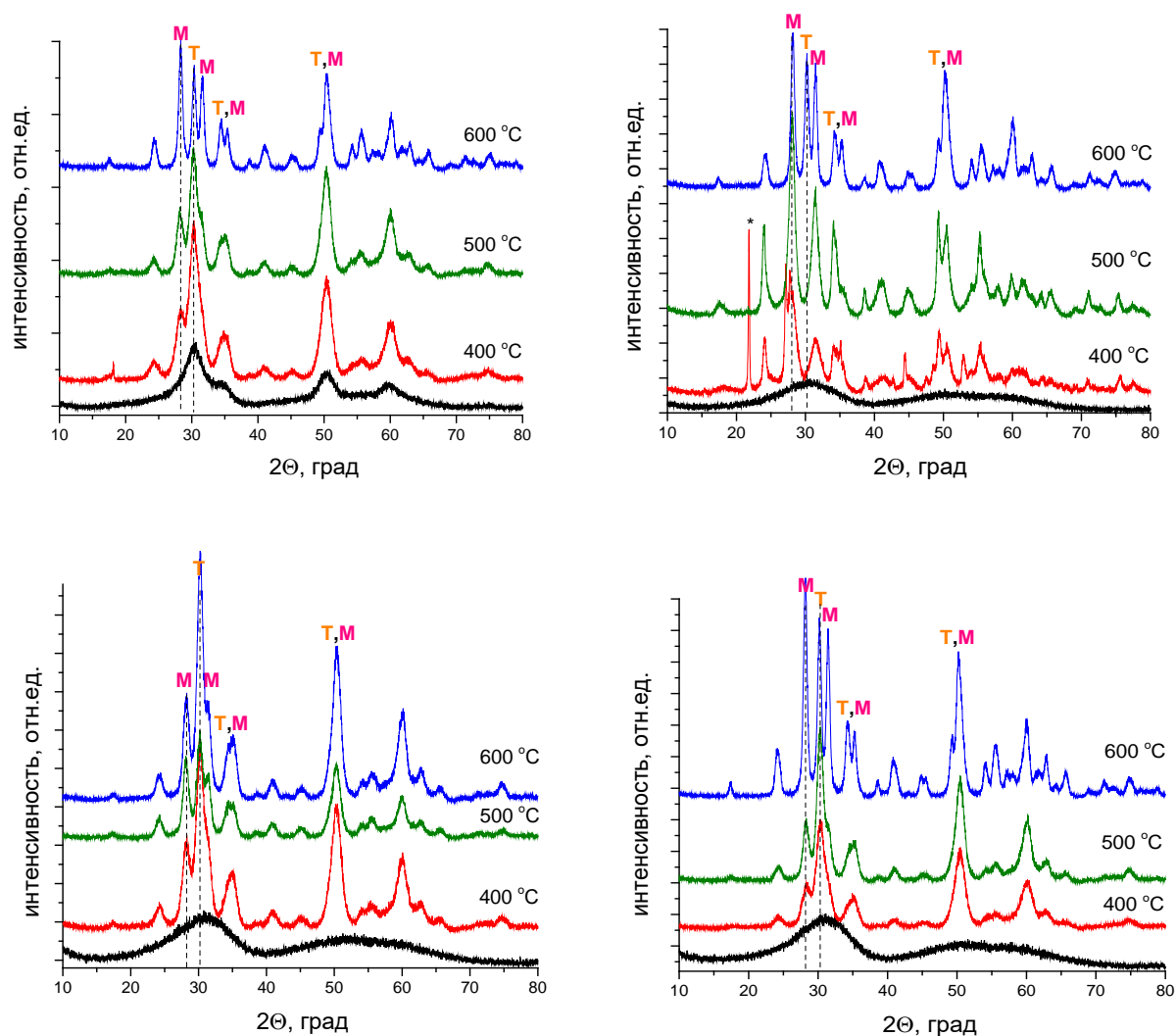


Рисунок 6.8. Рентгенограммы аэрогелей, полученных из золей с добавлением  $\text{HNO}_3$ , высушенных при использовании различных органических растворителей, образцы:  $\text{Zr\_A\_N\_EtOH}$  (а),  $\text{Zr\_A\_N\_HFIP}$  (б),  $\text{Zr\_A\_N\_Et}_2\text{O}$  (в),  $\text{Zr\_A\_N\_Me-t-Bu}$  (г), отожженные при температурах 400, 500 и 600 °C.

Из рентгенограмм, представленных на рисунке 6.8, видно, что при нагреве до 400 °C во всех образцах аэрогелей наблюдается формирование кристаллической фазы. При этом необходимо отметить, что у аэрогелей  $\text{Zr\_A\_N\_EtOH}$ ,  $\text{Zr\_A\_N\_Et}_2\text{O}$  и  $\text{Zr\_A\_N\_Me-t-Bu}$  (рисунок 6.8 а, в, г) одновременно формируются кристаллиты *m* и *t*-фазы с преобладанием менее устойчивой метастабильной тетрагональной фазы. Далее, при нагреве до 500 и 600 °C в образце  $\text{Zr\_A\_N\_Et}_2\text{O}$  продолжается увеличение размера образующихся кристаллитов *m* и *t*-фаз, с преобладанием последней, а в аэрогелях  $\text{Zr\_A\_N\_EtOH}$  и  $\text{Zr\_A\_N\_Me-t-Bu}$  начинается формирование стабильной *m*-фазы. В отличие от этих аэрогелей, в образце  $\text{Zr\_A\_N\_HFIP}$  при

400°C наблюдается формирование только m-фазы (рисунок 6.8 б), рост которой продолжается при последующем нагреве при 500 и 600°C. В аэрогеле, высушенном в среде ГФИП, небольшие количества t-фазы появляются при отжиге при 600°C.

На рисунке 6.9 приведены диаграммы распределения содержания m-ZrO<sub>2</sub> и t-ZrO<sub>2</sub> фаз в образцах аэрогелей, отожженных при температуре 400, 500 и 600°C. Видно, что во всех аэрогелях при увеличении температуры нагрева формируются две фазы, m и t. При этом, при температурах 400 и 500°C преобладает t-фаза. Однако, при достижении 500°C для аэрогелей Zr\_A\_N\_EtOH и Zr\_A\_N\_Me-t-Bu происходит резкий скачкообразный рост содержания m-фазы. Аэрогель Zr\_A\_N\_Et<sub>2</sub>O ведет себя иначе, в нем наблюдается превалирование t-фазы по отношению к m-фазе во всем диапазоне температур, вплоть до 600°C. Результаты расчета объемного содержания m- и t-фаз для аэрогеля Zr\_A\_N\_HFIP не приведены, т.к. невозможно корректно рассчитать соотношения фаз в силу малого содержания t-фазы при отжиге при 400 и 500°C и начала ее формирования при 600°C.

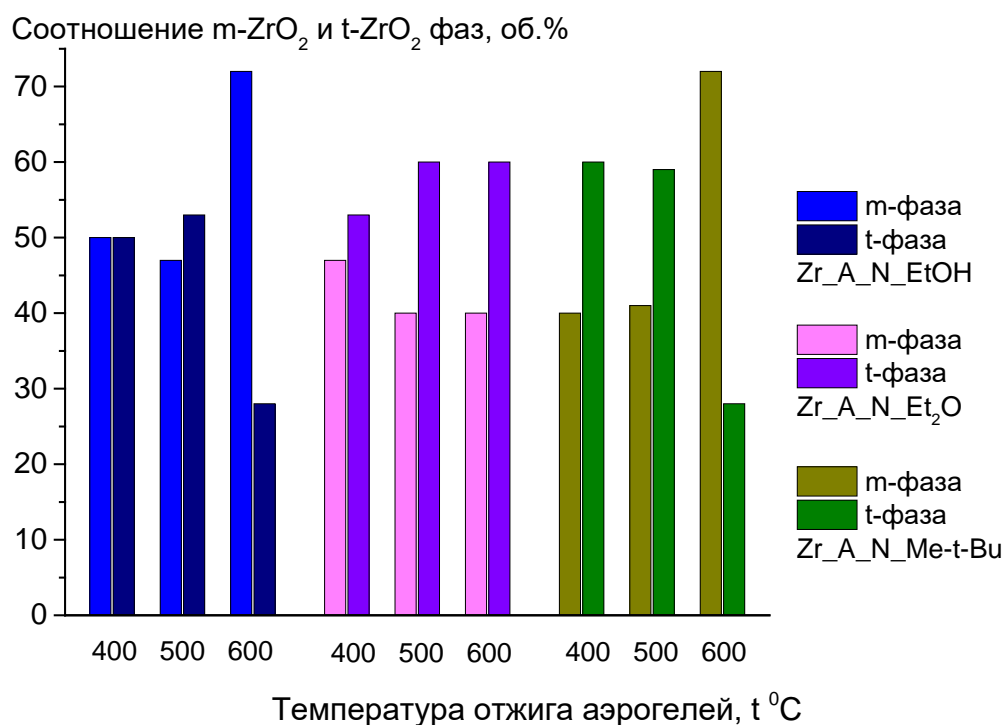


Рисунок 6.9. Диаграммы распределения содержания m-ZrO<sub>2</sub> и t-ZrO<sub>2</sub> кристаллических фаз в аэрогелях, полученных из золь с добавлением HNO<sub>3</sub>, высушенных в разных растворителях, образцы: Zr\_A\_N\_EtOH, Zr\_A\_N\_HFIP, Zr\_A\_N\_Et<sub>2</sub>O, Zr\_A\_N\_Me-t-Bu, и отожженные при температуре 400, 500 и 600°C.

Основываясь на анализе дифрактограмм аэрогелей и продуктов их отжига, по формуле Дебая-Шеррера [132] были рассчитаны величины областей когерентного рассеяния образующихся кристаллитов  $m\text{-ZrO}_2$  и  $t\text{-ZrO}_2$   $D_{\text{ОКР}}$  (рисунок 6.10). С увеличением температуры размер кристаллитов растет с 7-8 нм до 15-19 нм для  $m\text{-ZrO}_2$  фазы и с 6-7 нм до 14-17 нм для  $t\text{-ZrO}_2$ .

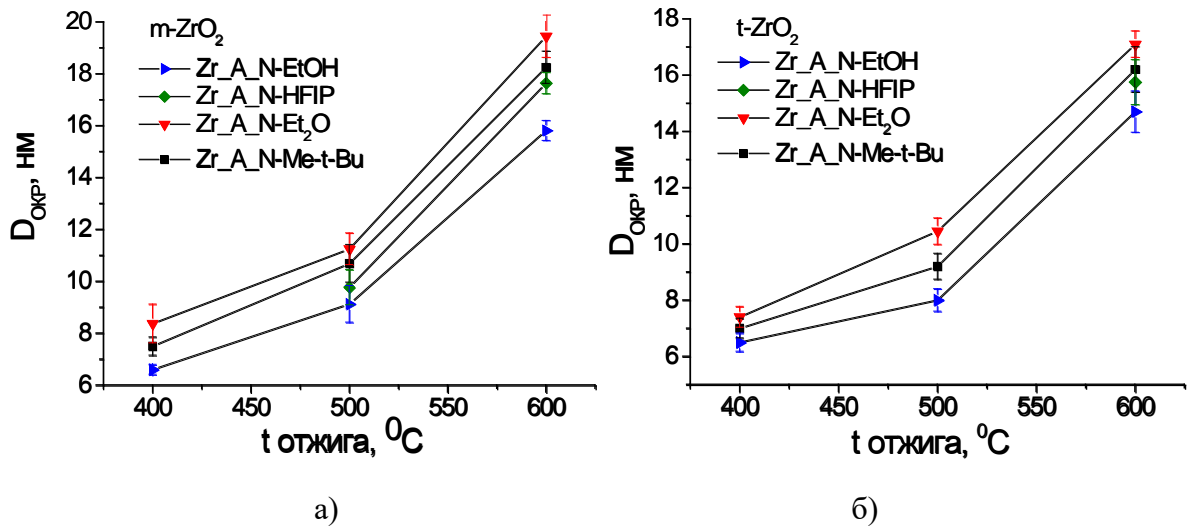


Рисунок 6.10. Изменение размера образующихся кристаллитов  $D_{\text{ОКР}}$  для фаз  $m\text{-ZrO}_2$  (а) и  $t\text{-ZrO}_2$  (б), при отжиге аэрогелей, полученных из золь с  $\text{HNO}_3$ , высушенных в разных растворителях.

### Заключение по главе 6

- ✓ Методом сверхкритической сушки в различных растворителях (этанол, ГФИПе, диэтиловом эфире, метил-трет-бутиловом эфире, ацетоне) были получены объемные аэрогели  $\text{ZrO}_2$ ;
- ✓ Показано, что условия золь-гель синтеза (природа растворителя, последовательность смешения компонентов, выбор катализатора – азотной или уксусной кислот) влияют как на внешний вид аэрогеля  $\text{ZrO}_2$  (его монолитность, окраску, прозрачность), так и на его структуру (степень кристалличности, пористость);
- ✓ Аэрогели  $\text{ZrO}_2$  имеют пористую структуру, величина удельной площади поверхности составляет от 200 до 520  $\text{м}^2/\text{г}$ ;
- ✓ Аэрогели  $\text{ZrO}_2$  представляют собой плохо окристаллизованный, с преобладанием аморфной структуры материал, с включениями кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  нанометрового размера; аэрогель, высушенный в этаноле – частично закристаллизовавшийся материал, содержащий

смесь двух кристаллических фаз – моноклинную и тетрагональную, размер кристаллитов  $ZrO_2$  около 6 нм;

✓ В результате термического воздействия (нагрев до  $600^\circ C$ ) аэрогели кристаллизуются, при этом соотношение образующихся m- и t-фаз и размер кристаллитов варьируются в зависимости от температуры отжига; преобладание одной из фаз определяется, прежде всего, природой растворителя.

✓ При отжиге аэрогелей  $ZrO_2$  при  $800^\circ C$  происходит полное выгорание органических веществ и воды, потеря массы составляет от 8 до 43%, удельная площадь поверхности уменьшается до 20-50  $m^2/g$ .

## ГЛАВА 7. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

### 7.1. Исследование влияния длительности созревания и концентрации легирующих добавок соединений платины и палладия на морфологию поверхности и пористость кремнеземных пленок, допированных Pt и Pd

Для пленок, полученных из кремнезелей, содержащих только соединения платины, характерно образование однородных по структуре и сплошных пленок в широком концентрационном (от 1 до 60 масс.% в пересчете на  $PtO_2$ ) и временном (от 1 недели до 6 лет) диапазонах [114]. В отличие от них, однородные и сплошные пленки образовывались из кремнезелей, содержащих соединения палладия, только после длительного их созревания (от нескольких недель), т.е. после образования структуры. При высокой концентрации палладия в золе (20 масс.%, в пересчете на  $PdO$ ) вообще не удалось получить сплошной, однородной по структуре пленки, она имела островковый характер (п.7.2.). Совершенно иная картина наблюдалась при одновременном использовании сразу двух допантов (Pd и Pt), – уже из свежеприготовленных кремнезелей, содержащих оба допанта, формировались однородные сплошные пленки.

Пленкообразующую способность зольей, содержащих соединения платины, палладия, как вместе, так и по-отдельности, оценивали по морфологии и рельефу поверхности полученных из них пленок, а также равномерности распределения компонентов по толщине.

#### 7.1.1. Платиносодержащие кремнеземные пленки

Было установлено [114], что платиносодержащие кремнезоли сохраняют кинетическую и седиментационную устойчивость в течение длительного времени и на протяжении 6 лет являются пригодными для получения однородных пленок.

По интерференционной окраске поверхности по методике [39] были оценены толщины свежеприготовленных пленок, при этом пленки, пригодные для дальнейшего исследования были прозрачные, сплошные, однородные по толщине и гомогенные по структуре (рисунок 7.1. а-в). Визуальная оценка по цвету позволяет предположить, что толщина получаемых пленок колеблется от единиц до 200 нм в зависимости от концентрации ТЭОС в исходном золе (от 1 до 20 об. %). На рисунке 7.1. с приведены примеры неудачных образцов пленок, имеющих неоднородную структуру по причине изменения вязкости золя и разрыхляющего действия допанта - соединений платины.

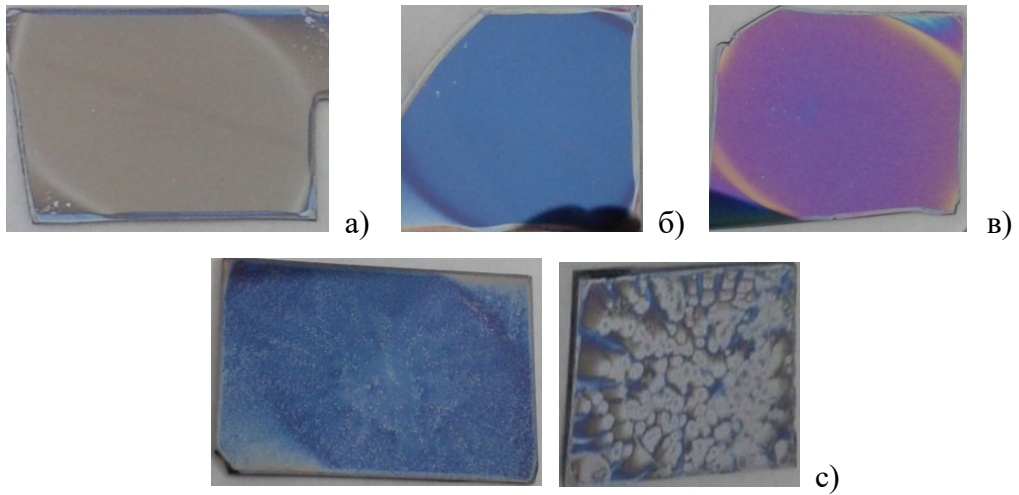


Рисунок 7.1. Оптическое изображение однородных по структуре свежесаженных пленок, полученных из золя состава 20Pt\_80Si\_5 (а), 20Pt\_80Si\_10 (б), 20Pt\_80Si\_20 (в), нанесенных на кремневые подложки и платиносодержащих пленок с неоднородной структурой (с).

Макропористость пленок, нанесенных различными способами, была исследована методом оптической микроскопии (рисунок 7.2). Для сравнения представлено изображение кремнеземной пленки, полученной центрифугированием из золя, не содержащего платины, и термообработанной при 250°C.

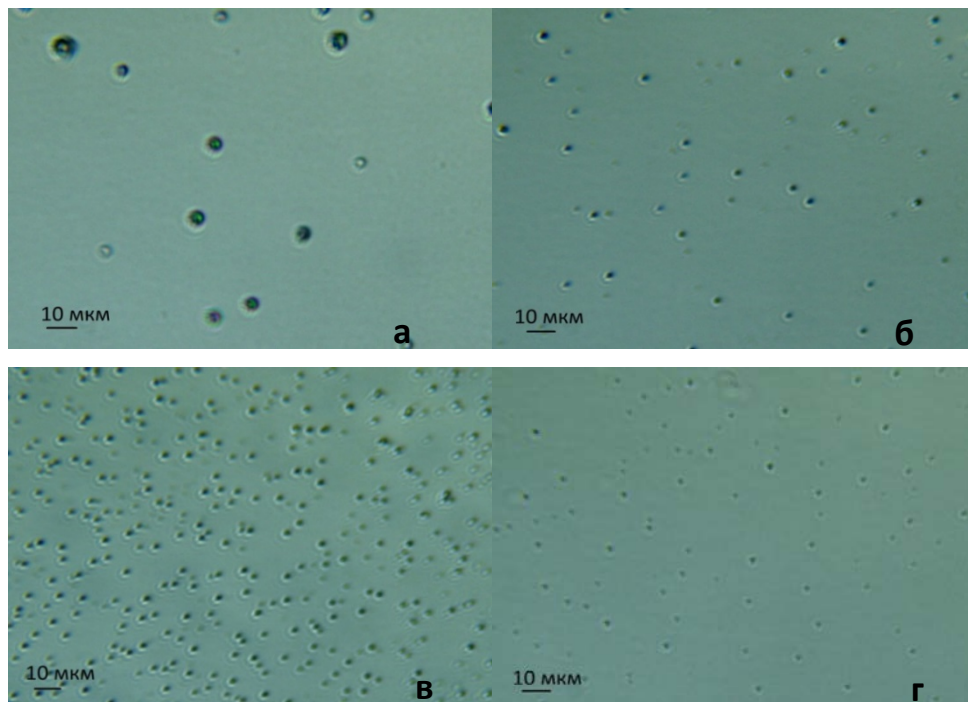


Рисунок. 7.2. Оптические изображения поверхности пленок, нанесенных на покровные стекла из золя 60Pt\_40Si\_3 разливом (а), центрифугированием (б, в) без термообработки (а, б) и после термообработки при 250°C (в), а также из недопированного золя, термообработанного при при 250°C (г). Увеличение в 400 крат.

Из рисунка 7.2 видно, что на состояние поверхности пленок на макроуровне оказывают влияние состав золя, а также присутствие легирующего компонента (в данном случае соединений платины), способ нанесения и температура термообработки. Так, в результате центрифугирования формируются более тонкие и пористые пленки (рисунок 7.2 а, б). Данные явления характерны для пленок, полученных из золь с меньшим содержанием платины (от 10 до 20 мас.%, в пересчете на  $PtO_2$  в кремнеземной пленке), но с большей концентрацией ТЭОС (7-10 об.%) [20, 45, 77, 81, 192-194]. В пленках, полученных из золь с большим содержанием платины (60-80 мас. %) и с меньшей концентрацией ТЭОС (1-3 об. %), особенно полученных из длительно созревающих золь, количество пор больше. В отличие от нелегированных кремнеземных пленок, при термообработке 250 – 450°C или 550°C, происходит не схлопывание пор, а, наоборот, увеличение не только их размера, но и количества, то есть повышается общая пористость платиносодержащих силикатных пленок. В данном случае роль Pt можно сравнить с ролью оксидов-модификаторов в стекле, приводящих к деполимеризации структуры силикатной сетки.

На следующем масштабном уровне, при большем увеличении, с помощью метода АСМ видно, что на поверхности пленки, сформированной из золя 60Pt\_40Si\_3-old с высоким содержанием платины, созревшего в течение длительного времени (рисунок 7.3 а), сформировались поры (черные точки на изображении), радиус которых составляет  $\sim 50 \pm 10$  нм. Шероховатость поверхности пленки можно оценить с помощью величины  $\sigma$  – шероховатости поверхности слоя, которая составляет  $7 \pm 2$  Å, при толщине пленки  $\sim 15$  нм. В то же время поверхность другой пленки 20Pt\_80Si\_3-old, содержащей в 3 раза меньше Pt (рисунок 7.3. б), имеет существенно менее выраженную пористость, но более развитый рельеф:  $\sigma \approx 12 \pm 4$  Å, при значительно большей толщине  $\sim 42$  нм.



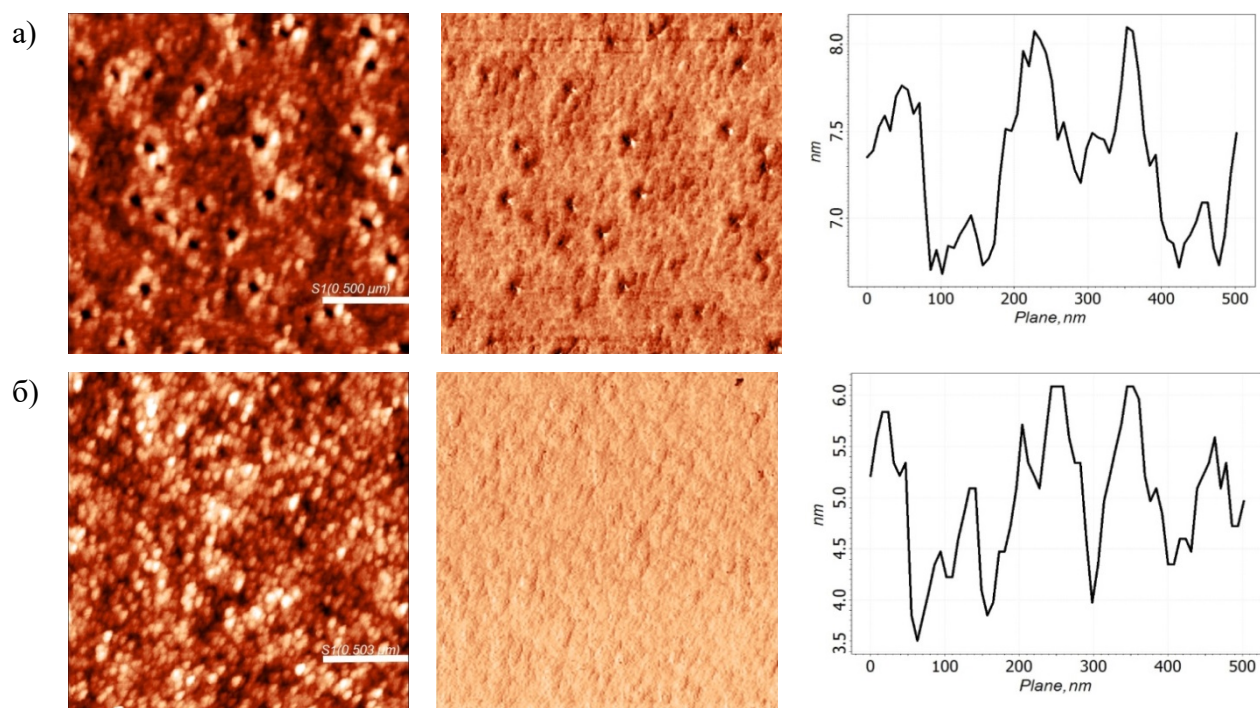


Рисунок 7.3. АСМ-изображения поверхности (справа) пленок 60Pt\_40Si\_3-old (а) и 20Pt\_80Si\_3-old (б), полученных из длительно созревавших в течение 6 лет золь с разной концентрацией платины и одинаковым содержанием ТЭОС, распределение латеральных сил трения на поверхности пленок (в середине) и профили сечения к АСМ-изображениям поверхностей (справа); поле сканирования  $1.6 \times 1.6$  мкм.

С помощью АСМ можно оценить однородность фазового состава поверхности, используя карту распределения латеральной силы трения, возникающей между зондом и поверхностью образца в процессе сканирования (рисунок 7.3, фото в середине). Величина измеренной силы трения во всех точках поверхности обоих образцов примерно одинакова и равна  $0.01 \pm 0.005$  нА, следовательно, поверхности кремнеземных пленок, легированных платиной, достаточно однородны по составу.

Кроме того, чтобы составить представление о распределении частиц платины в кремнеземной матрице на более мелком масштабном уровне была выполнена электронная микроскопия (рисунок 7.4). На рисунке 7.4 а и б видно, что на разных масштабных уровнях наблюдается статистически равномерное распределение частиц соединений платины, как субмикронного, так и нанометрового размера.

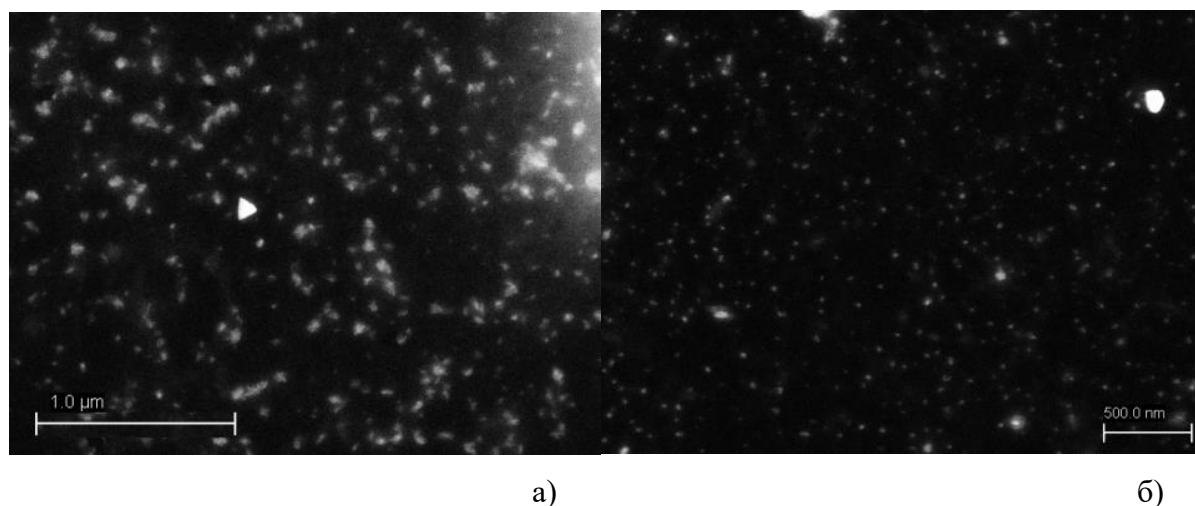


Рисунок 7.4. Просвечивающая электронная микроскопия субмикронных и нанометровых частиц платины, распределенных в ксерогеле, полученном из платиносодержащего кремнезоля состава 20Pt\_80Si\_1.

Для выяснения характера распределения наночастиц Pt в плоскости поверхности пленки были построены карты GISAXS (рисунок 7.5 а и б). Распределение интенсивностей рассеяния для образцов 60Pt\_40Si\_1 и 60Pt\_40Si\_3 имеет вид, характерный для объектов с высокой степенью полидисперсности, что выражается в отсутствии выраженных максимумов. Опираясь на экспериментальные данные были построены профили GISAXS карт вдоль линии  $\alpha_f = 0.22^\circ$  вблизи критического угла, профили интенсивности рассеяния  $I(q_{||})$  (рисунок 7.5 в), которые приведены в двойном логарифмическом масштабе в представлении Кратки  $Iq_{||}^2(q_{||})$ . На каждом профиле можно выделить два широких максимума, соответствующих среднему межчастичному расстоянию в плоскости плёнки с широким разбросом значений:  $l_1 = 35.2 \pm 5.7$  нм для образца 60Pt\_40Si\_1 и  $l_2 = 48.7 \pm 4.5$  нм для образца 60Pt\_40Si\_3. Это свидетельствует о том, что на наноуровне (десятки нанометров) агломераты частиц Pt равномерно распределены на расстоянии  $\sim 30 - 40$  нм друг от друга, в очень тонких, высоколегированных слоях, толщиной около 14 нм и на несколько большем расстоянии 44 - 53 нм в более толстых пленках толщиной 25 - 40 нм.

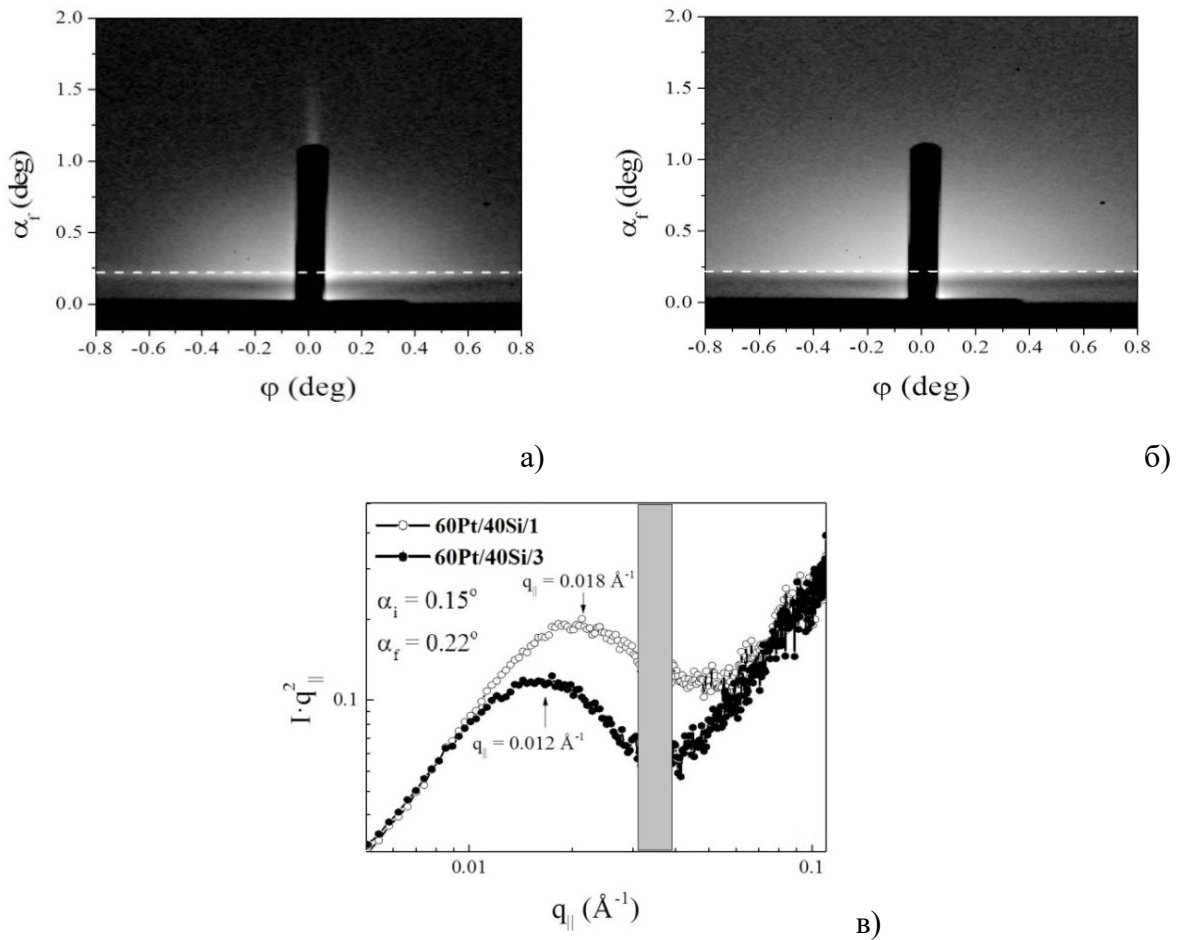


Рисунок 7.5. Карты GISAXS для пленок 60Pt\_40Si\_1 (а) и 60Pt\_40Si\_3 (б), угол падения излучения  $\alpha_i = 0.15^\circ$ , вдоль пунктирных линий построены профили интенсивности (в), по центру карт рассеяния находится тень от бимстопа, предохраняющего детектор от засветки прямым и отражённым пучками.

На изображении (рисунок 7.6), полученном методом РЭМ высокого разрешения, наглядно видно, что частицы Pt статистически равномерно распределены в кремнеземной матрице, и эти данные хорошо согласуются с данными GISAXS. Средний диаметр наночастиц Pt, полученный из обработки данных РЭМ в программе ImageJ [195] в пленке 60Pt\_40Si\_1 составляет  $d_1 = 3.9$  нм со стандартным отклонением  $\sigma = 2.6$  нм, а для состава 60Pt\_40Si\_3 –  $d_2 = 4.0$  нм со стандартным отклонением  $\sigma = 2.0$  нм. Нужно заметить, что размеры «видимых» наночастиц Pt на РЭМ изображениях немного меньше размеров кристаллитов, вычисленных из данных рентгеноструктурного анализа.

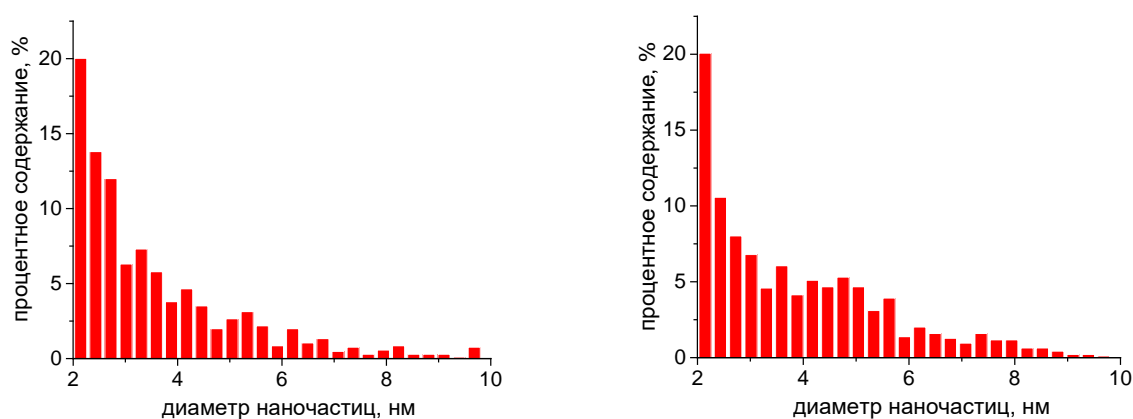
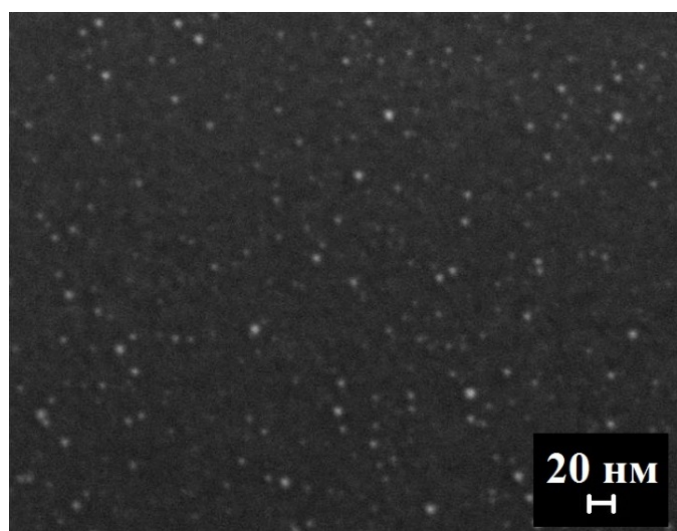


Рисунок 7.6. РЭМ изображение поверхности пленки 60Pt\_40Si\_1 и гистограммы распределения наночастиц Pt по размеру для пленок 60Pt\_40Si\_1 и 60Pt\_40Si\_3.

### 7.1.2. Палладий и платина-палладий-содержащие кремнеземные пленки

На рисунке 7.7 приведены результаты исследования поверхности пленок методом АСМ. Pt- и Pd-содержащие пленки образовали сплошное покрытие с равномерным распределением наночастиц допантов по поверхности. На поверхности пленок, полученных из золя состава 20Pt\_10Pd сформировались достаточно большие (до 50 нм) агломераты наночастиц, выступающие над поверхностью рельефа пленки (до ~5 нм) (рисунок 7.6 с). Аналогичная картина характерна и для пленок с высоким содержанием платины (20 масс. %) [114]. Однако, в пленках с меньшим содержанием Pt и Pd (золь 1Pt\_3Pd и 3Pd) сформировались небольшие частицы с характерными размерами порядка всего нескольких нм, которые возвышаются над поверхностью пленки (~1 нм). Соответственно, эти наночастицы трудно различимы с помощью АСМ (рисунок 7.7 а, б), но они видны при помощи электронной микроскопии (рисунок 7.8.).

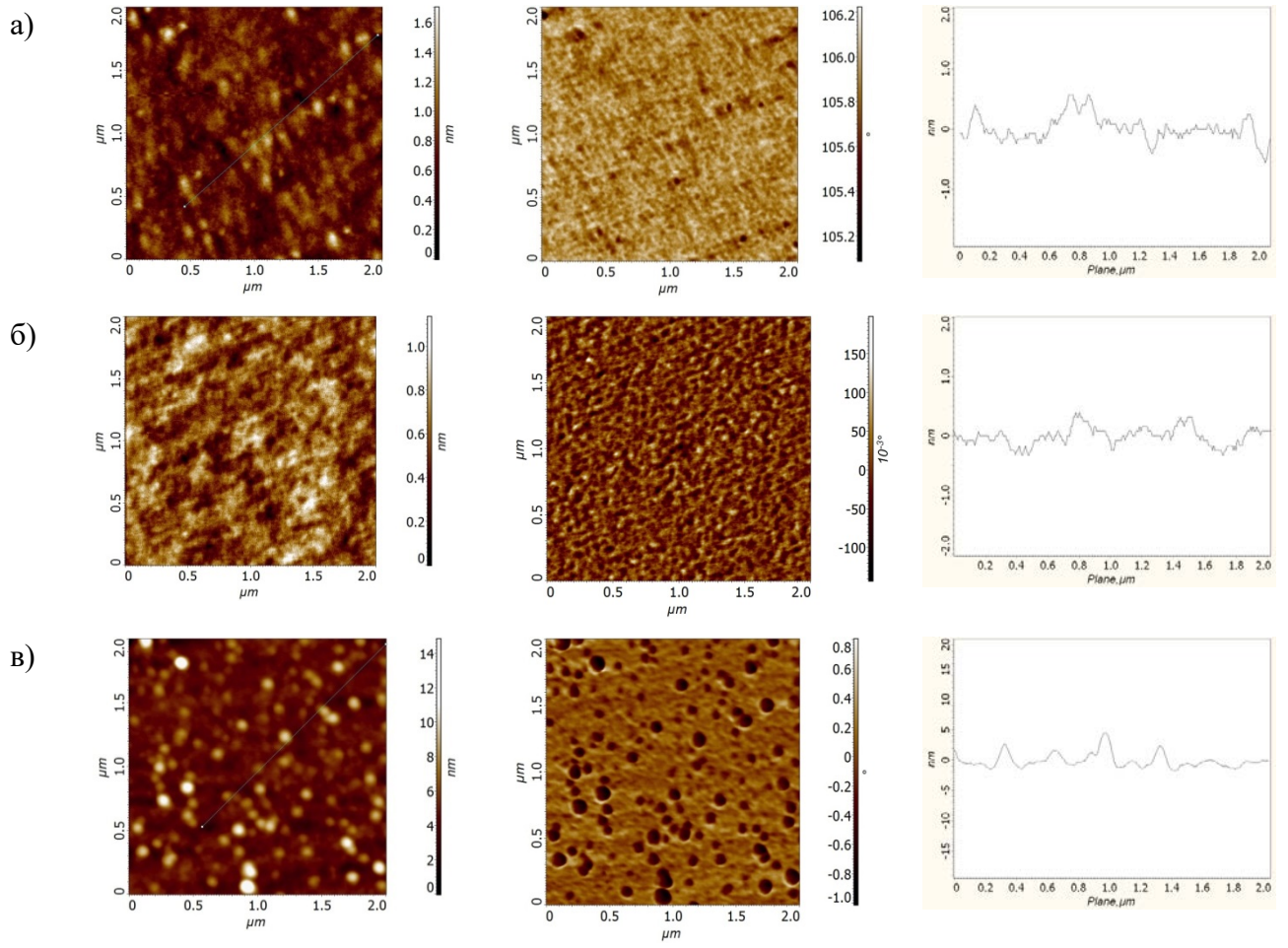


Рис 7.7. АСМ-изображения поверхности Pd-содержащей кремнеземной пленки 3Pd\_130 (а) и Pt/Pd-содержащих кремнеземных пленок с различным содержанием допантов: 1Pt\_3Pd\_130 (б), 20Pt\_10Pd\_130 (в).



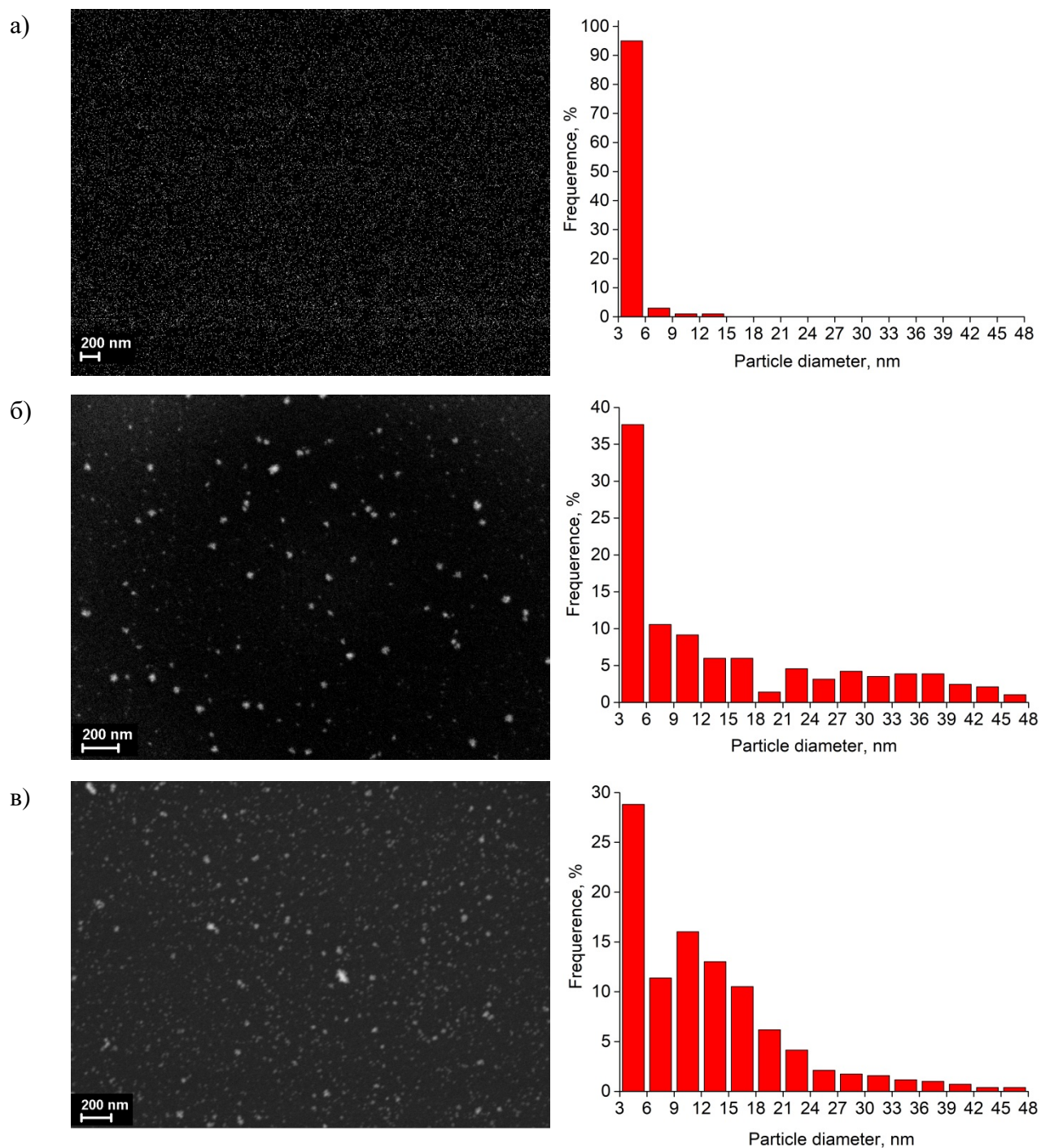


Рисунок 7.8. РЭМ изображение поверхности пленки и гистограммы распределения наночастиц платины и палладия по размеру для образцов 3Pd\_130 (а), 1Pt\_3Pd\_130 (б) и 20Pt\_10Pd\_130 (в).

Обработка данных РЭМ осуществлялась с помощью программного пакета ImageJ [195]. Как видно из гистограмм распределения частиц по размерам во всех образцах они имеют унимодальный вид. Необходимо отметить, что разрешающая способность электронного

микроскопа SUPRA 55VP-32-49 позволяет различать частицы, размер которых превышает величину 3 нм.

Из гистограммы распределения частиц по размерам в пленке 3Pd<sub>130</sub> (рис. 7.8 а) видно, что размер всех частиц не превышает величину 6 нм. В то же время, добавление в исходный золь небольшого количества платины привело к тому, что в пленке 1Pt<sub>3Pd</sub><sub>130</sub> (рис. 7.8 б) суммарная доля наночастиц, размер которых больше 6 нм, составила величину ~50%. В пленке 20Pt<sub>10Pd</sub><sub>130</sub> суммарная доля таких крупных наночастиц уже ~70%. Однако в исследованных ранее кремнеземных пленках, допированных только наночастицами Pt, суммарная доля крупных частиц не превышала 30% [196], несмотря на высокое (60 масс. % в пересчете на PtO<sub>2</sub>) содержание Pt в исходном золе. Таким образом, присутствие в золе одновременно двух допантов – соединений Pt и Pd способствует формированию в структуре кремнеземной матрицы более крупных наночастиц допантов как Pt, так и Pd.

## **7.2. Исследование влияния длительности созревания золя, концентрации легирующих добавок соединений платины и палладия и ТЭОСа на толщину силикатных пленок. Особенности распределения легирующих соединений платины и палладия по толщине силикатных пленок**

### **7.2.1. Седиментационная устойчивость и пленкообразующие свойства кремнезелей, допированных соединениями платины и палладия**

Было установлено, что кремнезоли, допированные только соединениями Pt<sup>+4</sup> (от 1 до 60 масс. % в пересчете на PtO<sub>2</sub>) имеют высокую седиментационную и агрегативную устойчивость, и сохраняют ее в течение длительного времени сроком до 6 лет [114]. При введении PdCl<sub>2</sub> в спиртовой раствор ТЕОС (и особенно при одновременном его введении с H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) с течением времени наблюдается выпадение черного кристаллического осадка. Чем меньше концентрация палладия в золе, тем дольше не наблюдается появление осадка (от нескольких недель до нескольких месяцев). Процесс образования осадка из кремнезелей, содержащих только соединения палладия, оказался более длительным (более 1 года), чем когда в золе присутствуют оба допанта (от нескольких недель до нескольких месяцев). С помощью РФА было определено, что черный кристаллический осадок – это кристаллический палладий, о чем свидетельствует появление рефлекса на рентгенограммах в области 2θ~40°. Это предположение совпадает с хорошо известными данными о том, что в водных растворах платина катализирует восстановление Pd<sup>+2</sup> до металлического состояния [197]. При одновременном нахождении в растворах соединений Pt<sup>+4</sup> и Pd<sup>+2</sup>, соединения палладия восстанавливаются раньше. Особо

можно отметить, что единственный золь, в котором соотношение допантов эквимолярно (Pt:Pd=1) оказался устойчивым к агрегации и седиментации в течении 3 и более лет. Это наблюдение представляется очень важным для практического применения золь этого состава.

### 7.2.2. Толщинный профиль платино- и палладий содержащих кремнеземных пленок

Представляло интерес оценить толщину и равномерность распределения легирующих примесей для чрезвычайно тонких ‘spin-on glass’ пленок, содержащих высокие концентрации Pt и Pd по отдельности и вместе. Результаты предварительных рефлектометрических измерений показали, что шероховатость поверхности неотожженных пленок велика ( $\sigma > 50$  нм), что делает невозможным исследование этих образцов данным методом, поэтому были исследованы только термообработанные пленки, отожженные в две стадии при температуре 130 и 250°C и затем при 450 и 550°C (указано в обозначении образца). На рисунке 7.9. приведены примеры полученных экспериментальных и расчетных зависимостей коэффициента зеркального отражения  $R$  рентгеновского излучения от перпендикулярной составляющей переданного волнового вектора  $q$ , а также глубинных профилей электронной плотности  $\rho_e(z)$ , полученных из подгонки расчетных кривых  $R(q)$  к экспериментально измеренным точкам.

Фитирование экспериментальных данных производилось с помощью программы Motofit, реализующей матричный метод Абея [142]. В процессе фитирования использовались однослойная или двухслойная модели образца, которые характеризовались тремя изменяемыми параметрами: усредненной толщиной  $d$  и электронной плотностью  $\rho_e$  слоя, и среднеквадратичным разбросом точек его поверхности около относительно средней линии раздела фаз (шероховатостью поверхности).

На рисунке 7.9. представлены результаты подгонки расчетных зависимостей коэффициента отражения  $R$  от переданного волнового вектора  $q$  для различных платиносодержащих кремнеземных пленок.



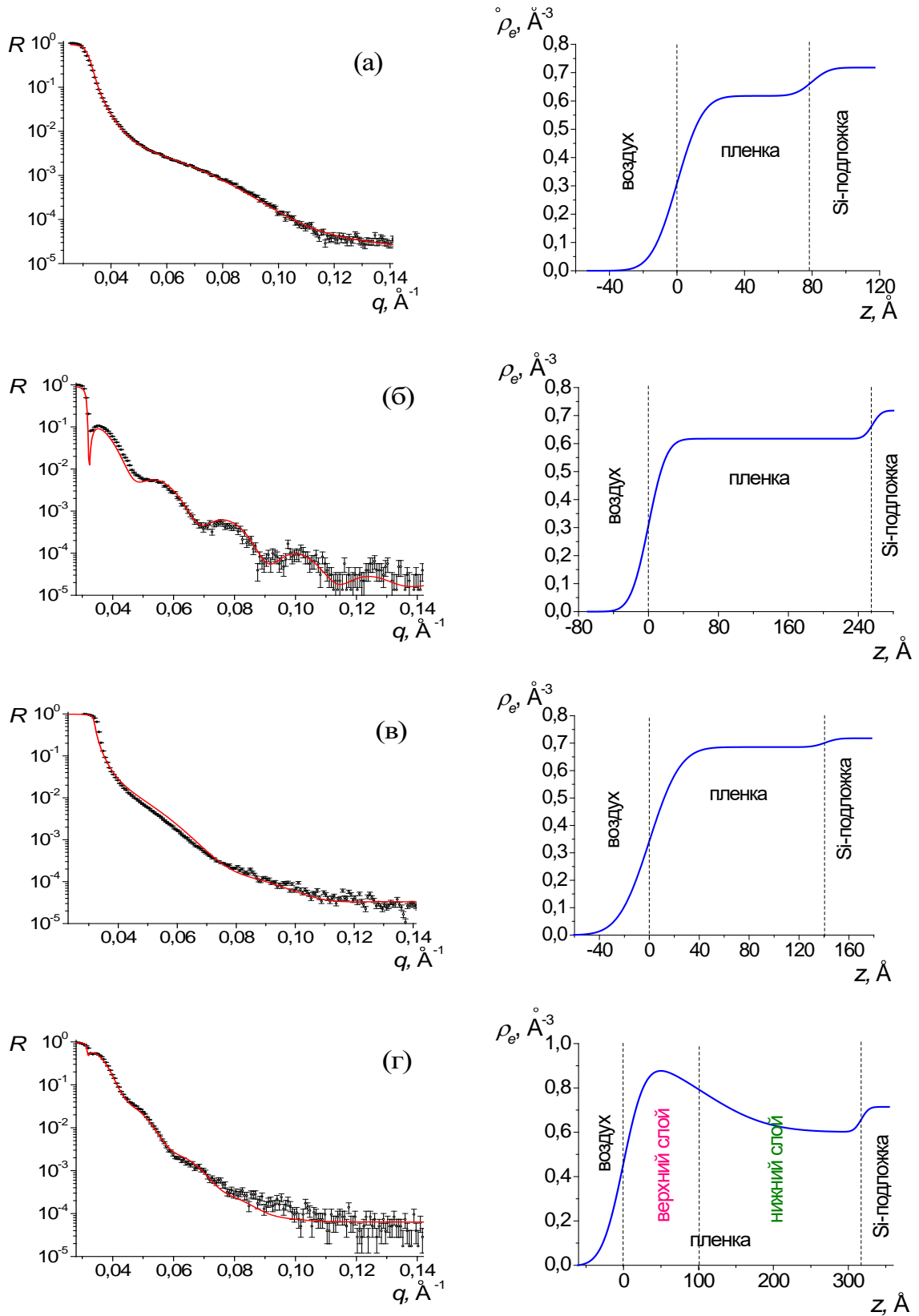


Рисунок 7.9. Зависимости коэффициентов отражения рентгеновского излучения  $R$  от переданного волнового вектора  $q$  и распределение электронной плотности  $\rho_e$  по толщине пленки  $z$  (отсчет ведется от поверхности пленки) для образцов пленок 20Pt\_80Si\_1 (а), 20Pt\_80Si\_3 (б), 60Pt\_40Si\_1 (в) и 60Pt\_40Si\_3(г).

Методика обработки рефлектометрических данных заключалась в вычислении зависимости  $R(q)$ , т.е. решение рефлектометрической задачи сводилось к восстановлению профиля электронной плотности  $\rho_e$  по толщине пленки  $z$ . На рисунке 7.9 справа приведены восстановленные глубинные профили электронной плотности для пленок различного состава.

Подгонка расчетных зависимостей  $R(q)$  для большинства платиносодержащих кремнеземных пленок дает достаточно хорошее согласование с экспериментальными данными даже с применением простой однослойной модели (рисунок 7.9. а-в). Для серии пленок, полученных из зольей с существенно более высоким содержанием платины (60 масс.% в пересчете на  $\text{PtO}_2$ ) и более высокой концентрацией ТЭОС (3 об.%), то есть для высоколегированных пленок бóльшей толщины, необходимо использовать модель, состоящую не менее чем из двух слоев, с различными значениями электронной плотности (рисунок 7.9. г). Параметры моделей исследованных образцов приведены в таблицах 7.1 и 7.2. Характер кривых и изменение значений электронной плотности в области толщины пленки позволяют оценить, изменения концентрации платины по всей толщине пленки от поверхности (контакт с воздухом) и до кремниевой подложки.

Таблица 7.1. Параметры однослойной модели для платиносодержащих силикатных пленок различного состава и толщины

Условное обозначение образца	Толщина слоя $d$ , Å	Электронная плотность слоя $\rho_e$ , Å <sup>-3</sup>	Среднеквадратичное отклонение, характеризующее шероховатость поверхности слоя $\sigma$ , Å
20Pt/80Si/3	256±10	0.618±0.046	16±2
20Pt/80Si/3-450	198±16	0.643±0.046	15±2
20Pt/80Si/3-550	205±7	0.629±0.043	14±2
20Pt/80Si/3-old	417±8	0.575±0.054	16±2
20Pt/80Si/5	422±10	0.614±0.050	16±2
20Pt/80Si/10	830±28	0.646±0.464	10±2
20Pt/80Si/1	80±17	0.618±0.464	12±3
20Pt/80Si/1-450	62±36	0.679±0.054	8±3
20Pt/80Si/1-550	57±12	0.625±0.039	16±3
20Pt/80Si/1-old	132±16	0.654±0.050	10±3

60Pt/40Si/1	141±25	0.686±0.039	19±2
60Pt/40Si/1-450	<45	-	~12
60Pt/40Si/1-550	62±11	0.582±0.043	6±3
60Pt/40Si/1-old	163±30	0.675±0.043	21±2

Таблица 7.2. Параметры двухслойной модели для платиносодержащих силикатных пленок состава 60Pt\_40Si\_3

Условное обозначение образца	Толщи на верхне го слоя $d_1, \text{Å}$	Электронная плотность верхнего слоя $\rho_{e1}, \text{Å}^{-3}$	Среднеквадратичное отклонение (шероховатость поверхность и верхнего слоя) $\sigma_1, \text{Å}$	Толщи на нижне го слоя $d_2, \text{Å}$	Электронная плотность нижнего слоя $\rho_{e2}, \text{Å}^{-3}$	Среднеквадратичное отклонение (шероховатость границы раздела верхнего и нижнего слоя) $\sigma_1, \text{Å}$
60Pt/40Si/3	103±6	0.975±0.096	23±2	215±5	0.600±0.125	70±2
60Pt/40Si/3-450	47±14	1.643±0.211	16±3	201±54	0.732±0.496	27±14
60Pt/40Si/3-550	66±10	1.640±0.211	15±2	224±17	0.829±0.236	21±9
60Pt/40Si/3-old	~150		~15			

Из данных на рисунке 7.9 а - в и таблицы 7.1 следует, что толщина образующейся пленки пропорциональна содержанию ТЭОС в исходном растворе. Достаточно высокие значения электронной плотности верхнего слоя в более толстой пленке (~30 нм) с высоким содержанием платины (60 масс. % в пересчете на PtO<sub>2</sub>) позволяют сделать предположение о повышенной концентрации атомов Pt в приповерхностном слое пленки этого состава (рисунок 7.9 г и таблица 7.2). Дополнительная термообработка при температуре 450 и 550°C приводит к заметному уменьшению толщины синтезируемых пленок (таблица 7.1 и 7.2), что связано с их уплотнением. Особенно это явление выражено для слоя, обогащенного платиной (верхний слой, пленка 60Pt\_40Si\_3) – толщина слоя уменьшается с 10 нм до 5-7 нм. Резкое увеличение электронной плотности после термообработки при 450 и 550°C, особенно для верхнего слоя, обогащенного платиной, по-видимому, связано с уменьшением толщины этой пленки, уплотнением в результате уменьшения пористости.

Для серии образцов с расчетным соотношением PtO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> в пленке 20:80 масс% можно оценить пористость получаемых пленок. Используя среднее измеренное значение электронной плотности для серии образцов  $\rho_e = 0.629 \text{ \AA}^{-3}$ , вычислим среднюю измеренную плотность пленки  $\rho_{cp} = 2.15 \text{ г/см}^3$ . С другой стороны расчетная плотность пленки расчетного состава 20PtO<sub>2</sub>:80SiO<sub>2</sub> масс.%, исходя из принципа аддитивности и значений удельной плотности для оксидов платины и плавленного кварца ( $\rho_{\text{PtO}_2 \text{ куб}} = 10,2 \text{ г/см}^3$  и  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,6 \text{ г/см}^3$  [198, 199]), равна  $\rho_{\text{расч}} = 2.70 \text{ г/см}^3$ . Отсюда, можно оценить пористость P по формуле [200]:

$$P = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{расч}}}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{2.15 \text{ г/см}^3}{2.70 \text{ г/см}^3}\right) \cdot 100\% \approx 20\% . \quad (7.1)$$

Значение пористости 20 % хорошо коррелирует со значением пористости ранее исследованных [45, 196] кремнеземных платиносодержащих пленок с таким же соотношением платины и кремния, но бóльшей толщины, полученных из золь с концентрацией ТЭОС 7 об.%, и термообработанных при 550°C.

Для проверки полученных моделей распределения концентрации платины по толщине пленок был привлечен метод спектрометрии обратного резерфордского рассеяния. Были получены глубинные профили концентраций атомов Pt и Si, которые представлены на рисунке 7.10. Видно, что концентрация Pt в высоколегированной пленке 60Pt\_40Si\_3 изменяется резким скачком по ее толщине, следовательно, в этом случае вполне правомерно описывать распределение концентрации платины по толщине пленки двухслойной моделью. В низколегированной пленке 20Pt\_80Si\_3 концентрация платины существенно ниже и изменяется плавно. Видимо, поэтому концентрационных границ раздела слоев по содержанию платины в этой серии образцов обнаружить не удалось, и для рефлектометрических расчетов наиболее применительна оказалась однослойная модель.

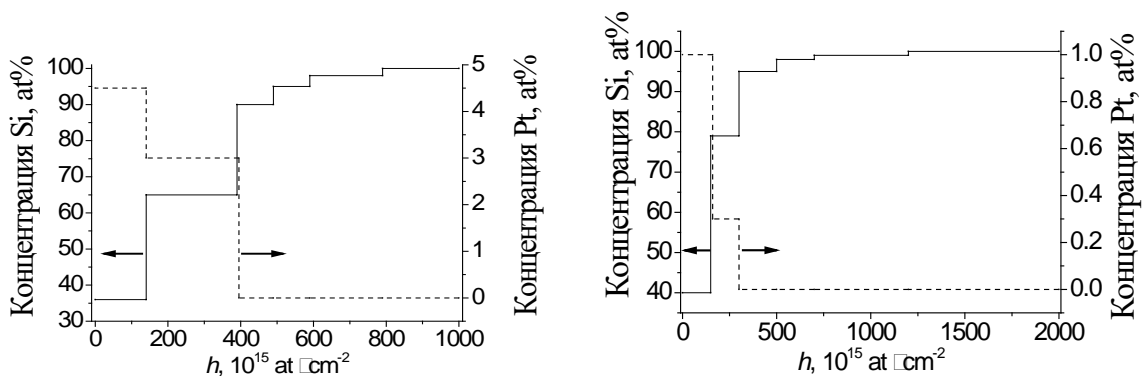


Рисунок 7.10. Глубинные профили концентраций атомов Si и Pt для кремнеземных пленок с различным содержанием платины: 60Pt\_40Si\_3 (а) и 20Pt\_80Si\_3 (б).

Для Pt/Pd-содержащих кремнеземных пленок было определено изменение их толщины в зависимости от времени созревания золя. На рисунке 7.11. приведены примеры экспериментальных рентгеновских зависимостей  $R$  от  $q$  и расчётных рефлектометрических кривых  $R(q)$  для Pt- и Pd-содержащих кремнеземных пленок, полученных из золь выдержанных в течении 2 недель и 1 года, и термообработанных при 130 и 250°C.

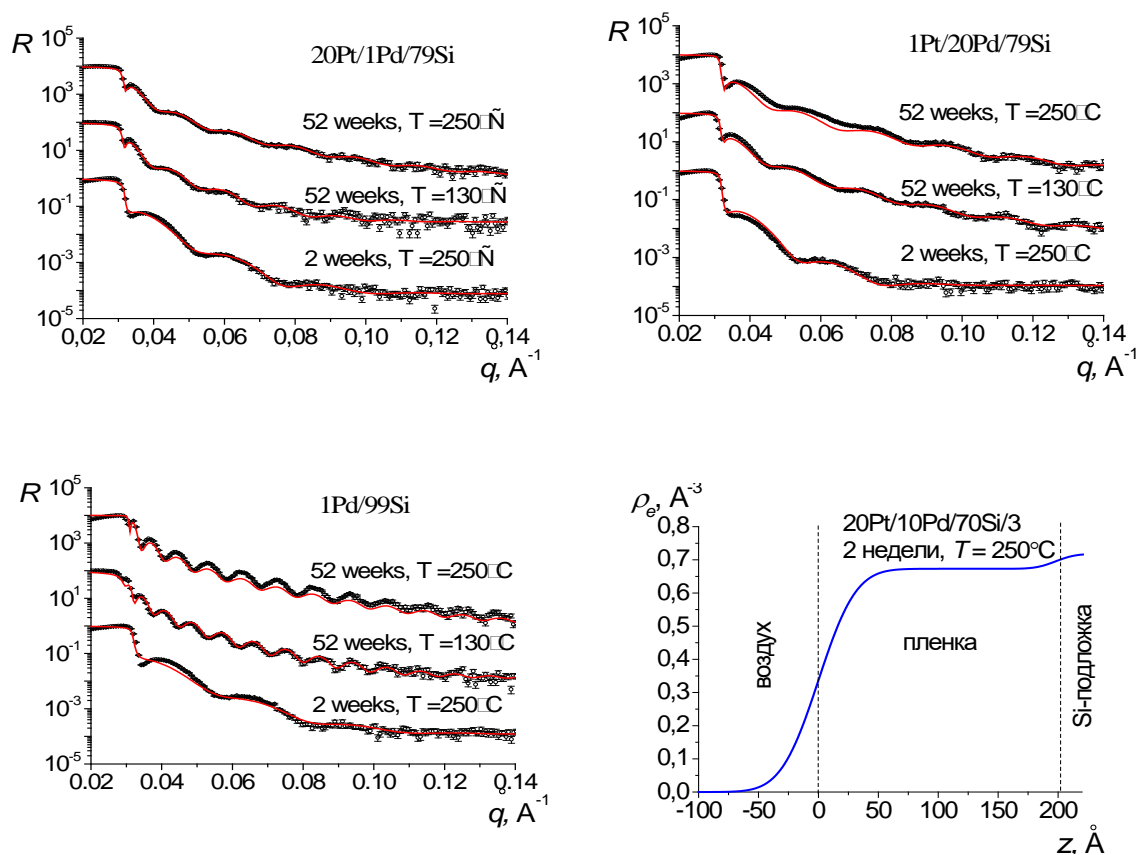


Рисунок 7.11. Рефлектометрические кривые, полученные для силикатных пленок, допированных наночастицами Pt и Pd, из золь различного состава и зрелости (кривые разнесены путем умножения на постоянный коэффициент) и распределение электронной плотности  $\rho_e$  по толщине пленки  $z$  (отсчет ведется от поверхности пленки) для образца пленки 20Pt\_10Pd\_3 (а).

В процессе фитирования была использована однослойная модель пленки, которая характеризовалась тремя изменяемыми параметрами: усредненной толщиной пленки  $d$ , ее электронной плотностью  $\rho_e$ , и среднеквадратичным разбросом точек по поверхности  $\sigma$  относительно средней линии раздела фаз пленка/воздух (шероховатость поверхности). Параметры пленок, представлены в таблице 7.3.

Таблица 7.3. Параметры однослойной модели для Pd- и Pt/Pd-содержащих кремнеземных пленок различного состава и условий синтеза

Состав золь	$d, \text{Å}$			$\rho_e, \text{Å}^{-3}$			$\sigma, \text{Å}$		
	$T=250^\circ\text{C}$ , 2 недели	$T=250^\circ\text{C}$ , 52 недели	$T=130^\circ\text{C}$ , 52 недели	$T=250^\circ\text{C}$ , 2 недели	$T=250^\circ\text{C}$ , 52 недели	$T=130^\circ\text{C}$ , 52 недели	$T=250^\circ\text{C}$ , 2 недели	$T=250^\circ\text{C}$ , 52 недели	$T=130^\circ\text{C}$ , 52 недели
20Pt/1Pd/79Si	219±15	336±33	357±30	0.64±0.04	0.64±0.04	0.64±0.04	21±3	8±4	15±4
20Pt/3Pd/77Si	240±41	275±27	289±27	0.68±0.04	0.68±0.04	0.64±0.04	26±3	9±3	16±5
20Pt/5Pd/75Si	311±32	300±24	307±39	0.68±0.04	0.68±0.04	0.68±0.04	22±7	13±3	12±5
20Pt/10Pd/70Si	200±34	320±20	350±37	0.68±0.04	0.71±0.11	0.68±0.07	25±4	12±3	29±5
20Pt/20Pd/60Si	339±34	353±31	411±61	0.71±0.04	0.71±0.04	0.71±0.04	23±8	11±3	9±5
1Pt/3Pd/96Si	205±16	260±14	253±20	0.64±0.04	0.64±0.04	0.64±0.04	15±3	5±3	10±5
1Pt/5Pd/94Si	231±17	315±16	321±28	0.64±0.04	0.68±0.04	0.68±0.04	23±3	13±3	13±3
1Pt/10Pd/89Si	203±24	237±13	252±17	0.64±0.04	0.68±0.04	0.64±0.04	22±3	5±3	7±3
1Pt/20Pd/79Si	215±16	272±21	292±10	0.64±0.04	0.71±0.04	0.57±0.04	28±3	6±3	16±4
1Pd/99Si	206±23	578±17	629±15	0.64±0.04	0.57±0.04	0.57±0.04	17±3	5±4	11±4
3Pd/97Si	206±23	460±11	474±17	0.68±0.04	0.64±0.04	0.64±0.04	21±3	4±3	8±5
5Pd/95Si	211±23	244±19	292±31	0.68±0.04	0.68±0.04	0.68±0.04	20±3	5±3	6±5
10Pd/90Si	215±35	268±22	303±48	0.68±0.04	0.68±0.04	0.68±0.04	35±4	6±4	9±3
20Pd/80Si*	203±26	-	-	0.68±0.04	-	-	32±3	-	-

\*Оценка параметров образца невозможна, т.к. пленка несплошная, и имеет «островковую» структуру.

Толщины пленок, синтезированных из золей, выдержанных в течение 2 недель (первая серия), оказались меньше толщин пленок, полученных из золей выдержанных в течение 52 недель (вторая и третья серия). Наблюдаемая разница параметров пленок, несомненно, связана с увеличением вязкости золей по мере их старения в результате углубления процессов гидролиза ТЕОС и поликонденсации продуктов гидролиза. Интересно отметить, что толщина пленок (значит и вязкость золей) более существенно увеличивается в присутствии одного из допантов. Введение в кремнезоль двух допантов одновременно, Pt и Pd, в значительной степени нивелирует увеличение толщины пленок по мере старения золей.

Шероховатость высоколегированных Pd-содержащих пленок, полученных из менее состаренных золей (выдержанных в течение 2 недель), характеризуется более высокими значениями, чем для пленок, выдержанных в течение 1 года (таблица 7.3). Возможно, в том числе, это связано с тем, что в золях остается меньше соединений палладия – часть превращается в металлический Pd и выпадает в осадок в результате старения золя.

Необходимо отметить, что значения толщин исследованных пленок, полученных из Pd- и Pt/Pd-содержащих золей (после их старения в течение 52 недель), лежат в диапазоне 25-50 нм. Эти значения находятся в том же размерном диапазоне, что и для кремнеземных пленок, допированных платиной, полученных из золей на основе ТЕОС (20 масс. % в пересчете на PtO<sub>2</sub>, 3 об. % ТЕОС) [114].

### **7.3. Фазовый состав платино- и палладийсодержащих ксерогелей и пленок**

#### **7.3.1. Фазовый состав допантов и размер наночастиц платины в кремнеземной матрице**

Необходимо отметить, что фазовый состав допантов изначально определяли с помощью метода порошкового рентгенофазового анализа. Из-за недостаточной разрешающей способности метода вместо тонких пленок использовали ксерогели или толстые пленки толщиной до 1 мм, послойно нанесенные методом разлива. На примере платиносодержащих кремнезолей было определено влияние температурного и временного режима на процесс формирования кристаллитов металла в кремнеземной матрице. На рисунке 7.12. представлены рентгенограммы образцов ксерогелей, полученных из золя 60Pt\_40Si\_3, при различных температурах сушки.

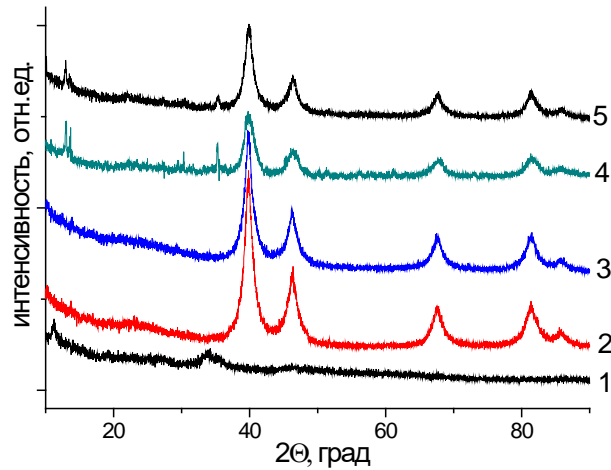


Рисунок 7.12. Фрагменты дифрактограмм образцов ксерогелей, полученных из золя состава 60Pt/40Si/3, при различных температурах сушки: 1 – при 20°C, 2 – 80°C, 3 – 120°C, 4 – сушка при 20°C и дополнительный отжиг при 250°C, 5 – сушка при 80°C и дополнительный отжиг при 250°C.

Дифрактограмма 1 на рисунке 7.12 свидетельствует о том, что при медленной сушке золя, содержащего платину, при комнатной температуре образуется рентгеноаморфный ксерогель. При повышении температуры формирования ксерогеля (80 и 120°C), происходит образование кристаллической Pt. На рентгенограммах 2 и 3 видны множественные ярко выраженные рефлексы при  $2\theta$ : 39,8°, 46,2°, 67,5° и 81,3°, соответствующие кристаллографическим плоскостям (111), (200), (220) и (311) кубической гранецентрированной решетки платины (группа Fm3m) [201], что подтверждает результативное восстановление прекурсора Pt<sup>+4</sup> до металлической Pt<sup>0</sup>. Следует обратить внимание на то, что рефлексы для фаз PtO и PtO<sub>2</sub> отсутствуют. Возможно, образуются рентгенонеразличимые оксиды, на присутствие которых в платиносодержащих пленках, полученных на основе ТЭОС и H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] ссылаются авторы [193, 194].

Значительное уширение пиков на рентгенограмме говорит о малом (нанометровом) размере кристаллитов. Для расчета среднего размера кристаллитов (области когерентного рассеяния) Pt<sup>0</sup> по уравнению Дебая – Шеррера, использовались наиболее ярко выраженные рефлексы кристаллографического направления (111) (таблица 4). Необходимо отметить, что размеры кристаллитов, образовавшихся при гелировании, как при 80, так и при 120°C, находятся в пределах от 7 до 8 нм. В гелях, формировавшихся при комнатной температуре, после высушивания и термообработки при 250°C образовались более мелкие по размеру наночастицы размером 4-5 нм, что согласуется с работами авторов [201]. Кроме того, было



установлено, что повторное термическое воздействие при 250°C не оказывает существенного влияния на изменение размера частиц платины, сформировавшихся в гелях, созревающих при повышенных температурах – 80 и 120°C (рисунок 7.12, рентгенограммы 4 и 5 и таблица 7.4). При повторном нагреве ксерогеля, полученного при температуре 80°C до 250°C, в небольших количествах начинает появляться фаза смешанного оксида платины (рисунок 7.12, рентгенограмма 5).

Таблица 7.4. Размер области когерентного рассеяния кристаллитов Pt<sup>0</sup> в ксерогелях, полученных из кремнезоля состава 60Pt\_40Si\_3, при различных температурах гелеобразования

Условия формирования ксерогеля	Температура, °C	$D_{OKP}$ кристаллитов в направлении (111), нм	Дополнительный отжиг при температуре	$D_{OKP}$ кристаллитов в направлении (111), нм
Гелеобразование при температуре	20°C	рентгеноаморфен	250°C	5,3±0,5
	80°C	7,2±0,7		7,2±0,7
	120°C	8,0±0,8		8,1±0,8

Четко выраженные пики кристаллической Pt<sup>0</sup> на рентгенограммах на рисунке 7.12 свидетельствуют о том, что в результате даже небольшого нагрева в процессе гелеобразования платиносодержащих кремнезольей (до 80 - 120°C) образуются кристаллиты металлической платины, что совпадает с литературными данными [202]. Дополнительное уточнение размеров наночастиц (кристаллитов) платины было проведено с помощью альтернативного метода исследования – ПЭМ высокого разрешения.

На изображении (рисунок 7.13) видны агломераты, состоящие из наночастиц Pt размером 2-2,5 нм. Результаты микроскопии коррелируют с данными, полученными ранее авторами [193, 194] для пленок и гелей, сформированных из зольей на основе ТЭОС в широком диапазоне концентраций соединений платины (от 20 до 60 масс.% в пересчете на PtO<sub>2</sub>). Возможно, что эти наночастицы также содержат и другие соединения платины – оксиды Pt<sup>+2</sup> и Pt<sup>+4</sup>.

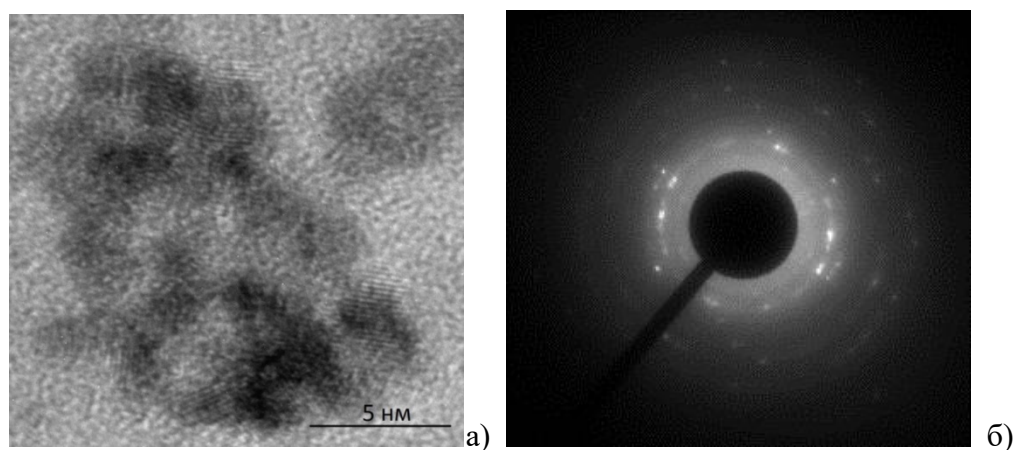


Рисунок 7.13. ПЭМ наночастиц Pt, полученных из кремнезоля состава 60Pt\_40Si\_3, после его гелирования и термообработки при 250°C (а) и FFT-преобразование изображения кристаллической структуры (б).

### 7.3.2. Фазовый состав допантов и размер наночастиц палладия в кремнеземной матрице

Если, для Pt-содержащих кремнезольей было установлено, что при комнатной температуре из них постепенно образуются рентгеноаморфные ксерогели, а при дополнительном отжиге при 250°C, в кремнеземной матрице формируются наночастицы Pt, размер  $D_{OKP}$  которых составляет 5-7 нм [196], то для ксерогелей, легированных палладием, полученных из зольей на основе ТЭОС и PdCl<sub>2</sub>, характерна аналогичная картина (рисунок 7.14). Изначально, гель, образовавшийся естественным старением зольей при комнатной температуре, является рентгеноаморфным. После его термообработки в диапазоне температур 130-250°C образуются кристаллиты металлического палладия с размером  $D_{OKP}$  около 8 нм. Таким образом, из золя на основе водно-спиртового раствора ТЭОС и соли палладия возможно получать ксерогели, содержащие металлические частицы палладия, не вводя в золи дополнительных восстановителей и не подвергая ксерогели термообработке в атмосфере водорода, как это приходилось делать авторам [203, 204], которые высаживали кристаллиты нуль-валентного палладия из водных растворов его солей.

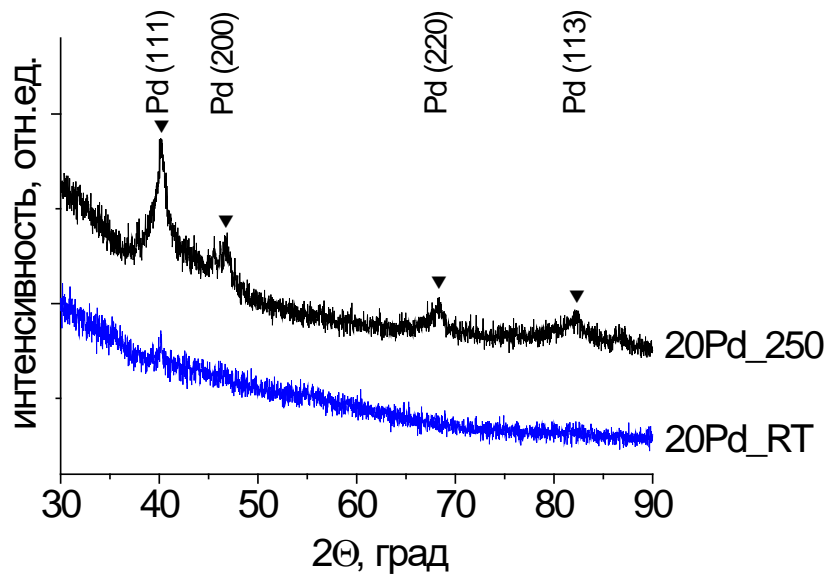


Рисунок 7.14. Фрагменты рентгенограмм ксерогеля, полученного из золя 20Pd\_80Si при комнатных условиях и дополнительно отожженого при 250°C.

### 7.3.3. Фазовый состав допантов и размер наночастиц в композитах, полученных из кремнезелей, содержащих одновременно соединения платины и палладия

На рисунке 7.15 а приведены рентгенограммы ксерогелей, полученных из кремнезелей, допированных одновременно Pd (1 масс. % в пересчете на PdO<sub>2</sub>) и Pt (при варьировании ее концентрации от 3 до 20 масс. % в пересчете на PtO<sub>2</sub>), высушенных при комнатной температуре и отожженных. Видно, что в сухих золях, не подвергнутых термообработке, присутствуют кристаллиты металлических фаз Pd и Pt. К сожалению, идентифицировать их невозможно, т.к. наиболее выраженные рефлексы на больших углах от Pt и Pd имеют близкие значения в силу близости параметров ГЦК решеток (для Pt  $a = 3,92 \text{ \AA}$ , а для Pd  $a = 3,89 \text{ \AA}$ ). Отжиг ксерогелей при 250°C привел к появлению (кроме пиков Pt и Pd) отчетливо видимых дифракционных максимумов при углах  $2\theta = 34, 42, 55$  и  $60^\circ$ , которые соответствуют кристаллической фазе PdO (P4(2)/mmc [205]). В тоже время рефлексы на рентгенограммах, соответствующие оксидам платины, не наблюдались. Пик при  $2\theta=35,4^\circ$  (рисунок 7.15 а) на рентгенограммах ксерогелей с высоким содержанием палладия, высушенных при комнатной температуре, соотносится со структурой PdCl<sub>2</sub> [карты 00-046-0902, 01-086-1888], что свидетельствует о наличие непрореагировавшего прекурсора, который превращается в соединения палладия после термообработки образцов.

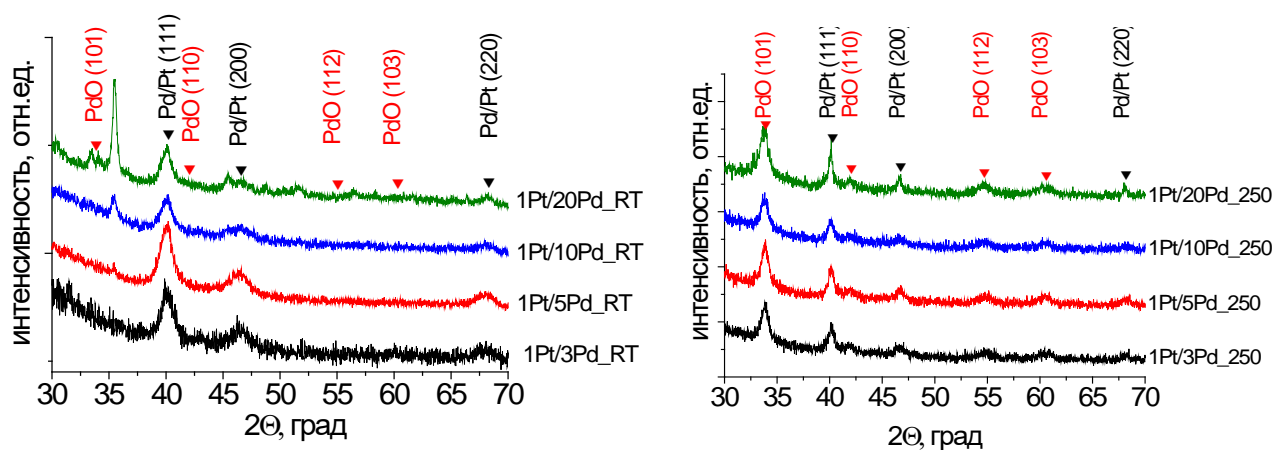


Рисунок 7.15. Фрагменты рентгенограмм ксерогелей, полученных из золей 1Pt\_3Pd, 1Pt\_5Pd, 1Pt\_10Pd, 1Pt\_20Pd, при комнатных условиях (а) и дополнительно отожжённых при 250°C (б).

Размеры  $D_{ОКР}$  кристаллитов Pt/Pd и PdO в образцах с малой концентрацией Pt несколько меньше среднего размера наночастиц металлов, полученных по данным АСМ и РЭМ. Это вполне объяснимо склонностью к агрегации наноразмерных частиц в агломераты большого размера.

Таблица 7.5. Область когерентного рассеяния (размер образующихся кристаллитов) Pt/Pd и PdO (II) в ксерогелях, полученных из золей различного состава, при комнатных условиях и дополнительно отожжённых при 250°C

<i>D<sub>OKP</sub></i> , нм															
1Pt/3Pd/96Si				1Pt/5Pd/94Si				1Pt/10Pd/89Si				1Pt/20Pd/79Si			
Pd/Pt		PdO		Pd/Pt		PdO		Pd/Pt		PdO		Pd/Pt		PdO	
(111)	(200)	(101)	(112)	(111)	(200)	(101)	(112)	(111)	(200)	(101)	(112)	(111)	(200)	(101)	(112)
Высушивание при комнатной температуре															
6±1	5±1	нет		6±1	4±1	нет		7±1	4±1	нет		8±1	3±1	нет	
Сушка при 250°C															
13±1	8±1	12±1	4±1	16±1	8±1	12±1	5±1	16±12	11±11	7±1	5±1	24±2	25±3	10±1	4±1

После термической обработки при 250°C наблюдается анизотропия формы  $D_{OKP}$  образующихся кристаллитов, ее «выраженность» увеличивается по мере увеличения количества палладия в исходном золе.

Сильное уширение рефлексов для всех образцов свидетельствует о малом размере кристаллитов, как оксидов, так и металлов, ~10 нм. Эти данные согласуются с результатами авторов [206], получивших мелкие биметаллические частицы Pt/Pd, размером 2-4 нм, на пористом кремнии или в полости SiO<sub>2</sub> трубок.

В дифрактограммах, полученных для ксерогелей состава 20Pt\_10Pd, отожженных в разных температурных режимах (рисунок 7.16), наблюдалось наличие кристаллитов гранцентрированной кубической решетки платины и палладия. Оценка их размеров из уширения дифракционных максимумов дает величину области когерентного рассеяния  $12,5 \pm 1,3$  и  $14,5 \pm 1,5$  нм для образца 20Pt\_10Pd\_130 и 20Pt\_10Pd\_250, соответственно. Эти значения совпадают в рамках погрешности измерений с размерами наночастиц, полученными методами АСМ и РЭМ. Необходимо отметить наличие рефлексов от кристаллитов различных оксидов платины, образовавшихся в ксерогеле, высушенном при комнатной температуре, которые исчезли после отжига при температуре 250°C. По-видимому, в процессе термообработки интенсивно удаляются оставшиеся физически связанные спирты, пары которых восстанавливают платину до нульвалентного состояния.

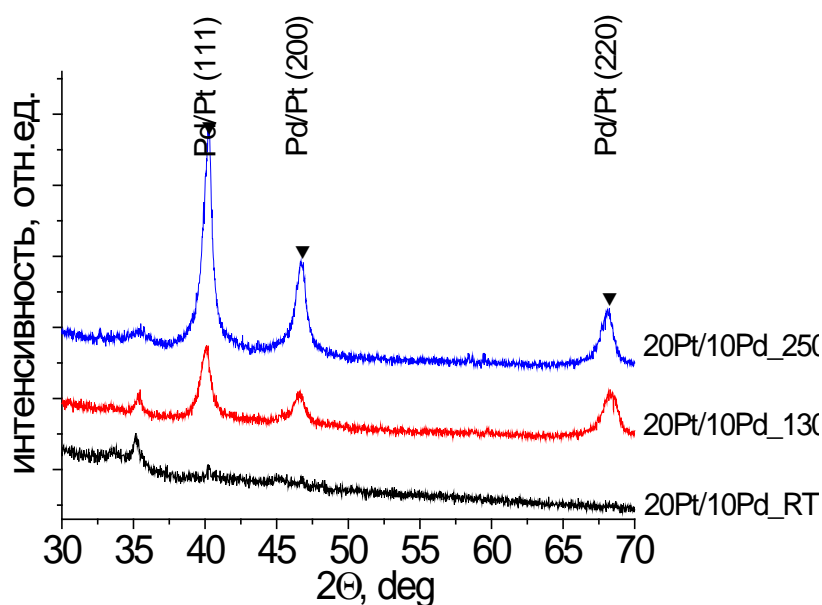
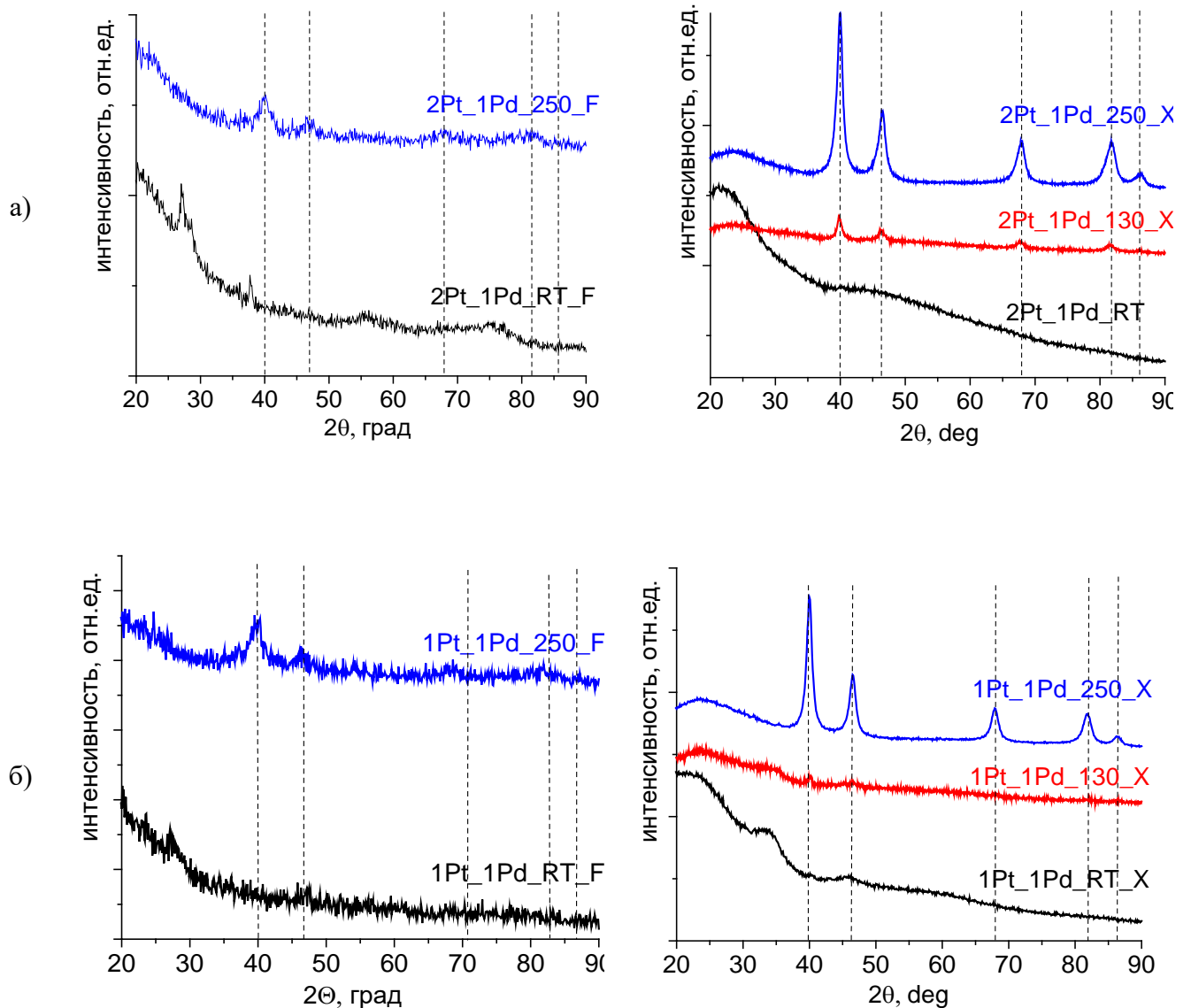


Рис.7.16. Фрагменты рентгенограмм образца ксерогеля, полученного из золя 20Pt\_10Pd, высушенного при комнатных условиях (обозначение на рисунке - RT) и термообработанного при 130 и 250°C.

**7.3.4. Зависимость размера образующихся кристаллитов наночастиц Pt/Pd в кремнеземной матрице от способа ее формирования и количества прекурсора ТЕОС в исходном золе. Особенности структуры кристаллитов Pt/Pd, распределенных в кремнеземной матрице**

Из золь, прошедших стадию созревания, были получены два вида материалов: монолитные образцы – ксерогели и тонкие пленки. Вне зависимости от способа получения, оба материала представляют собой кремнеземную матрицу, содержащую кристаллиты (наночастицы) платины и палладия [81, 82]. Фазовый состав как пленок, так и ксерогелей, определяли из данных рентгеновской дифракции.



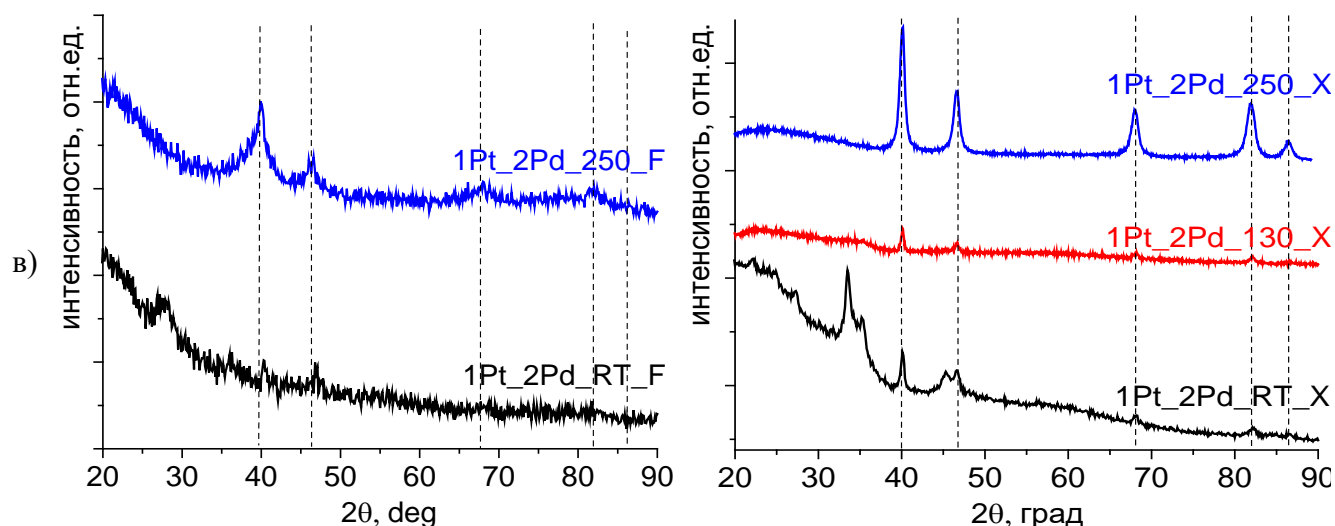


Рисунок 7.17. Фрагменты дифрактограмм пленок (слева) и ксерогелей (справа) образцов 20Pt\_5Pd (а), 20Pt\_10Pd (б), 20Pt\_20Pd (в), полученных при комнатной температуре и отожженных при 130 и 250°C.

Брегговские пики металлической фазы были отмечены только на дифрактограммах образцов, подвергнутых термообработке. Исключение составляют пленка и ксерогель с высоким содержанием металлов, полученных из золя 20Pt\_20Pd\_60Si\_3. Повышение температуры термообработки приводило к увеличению высоты дифракционных максимумов, что свидетельствует о росте содержания металлической фазы в силикатной матрице.

Рефлексы, отмеченные на дифрактограммах (рисунок 7.17, маркер-пунктир), могут соответствовать Pt, Pd или биметаллической кристаллической структуре, образованной как атомами Pt, так и атомами Pd. Оба металла, а также твердый раствор Pt/Pd имеют гранецентрированные кристаллические решетки (fcc) с близкими параметрами Pt  $a = 3,923 \text{ \AA}$  (ICDD card no. 00-004-0802), Pd  $a = 3,890 \text{ \AA}$  (ICDD card no. 00-005-0681) или их сплава PtPd  $a = 3,896 \text{ \AA}$  (ICDD card no 03-065-6418). Учитывая большое уширение рефлексов, обусловленное малым размером кристаллитов, однозначно идентифицировать принадлежность пиков на углах от 40 до 90°  $2\theta$  к одной конкретной фазе определенного металла затруднительно.

При оценке размеров кристаллитов Pt/Pd использовался метод Дебая-Шеррера [132] и утверждение, что размер кристаллитов соответствует величине области когерентного рассеяния  $D_{\text{ОКР}}$  (таблица 7.6). Для удобства интерпретации результатов экспериментов в таблице 7.6 приведены расчетные мольные соотношения основных компонентов в золях и соотношения, позволяющие оценить количество металлов Pt и Pd по отношению к друг другу в пленке или ксерогеле.



Таблица 7.6. Величина области когерентного рассеяния  $D_{OKP}$ , направление (111), кристаллитов наночастиц Pt/Pd в образцах пленок и ксерогелей, полученных из зольей различного состава и термообработанных при 250°C

Золь, из которого получали ксерогель или пленку	20Pt/5Pd/75Si/3	20Pt/10Pd/70Si/3	20Pt/20Pd/60Si/3
Мольное соотношение элементов Pt:Pd:Si в пленке или ксерогеле	2Pt:1Pd:30Si	1Pt:1Pd:14Si	1Pt:2Pd:11Si
пленка	5,3±0,5	5,2±0,7	5,9±0,6
ксерогель	10,3±0,5	11,5±1,7	16,9±0,7

Результаты исследований, приведенные в таблице 7.6, свидетельствуют о том, что размер кристаллитов в ксерогелях зависит от концентрации солей Pt и Pd в исходном золе. В случае тонких пленок, размер кристаллитов для всех образцов совпадает в пределах погрешности эксперимента. При этом кристаллиты, формирующиеся в пленках, меньше размера кристаллов, образующихся в ксерогелях с тем же элементным составом.

Известно [207, 208], что в зависимости от условий синтеза формируются биметаллические наночастицы с различной структурной организацией, например, «core-shell», смесь отдельных наночастиц, состоящих только из Pt или Pd, или биметаллические наночастицы, состоящие из единого Pt/Pd сплава. С целью определения характерных размеров и типа структурной организации наночастиц, получаемых из кремнезольей, содержащих одновременно соединения Pt и Pd, были исследовали образцы ксерогелей методом просвечивающей электронной микроскопии.

На рисунке 7.18 а и б представлены ПЭМ фотография ксерогеля 20Pt\_10Pd\_130 и FFT-образ изображения кристаллической структуры отдельной наночастицы (на врезке справа), полученный с помощью программного пакета Digital Micrograph® Gatan Version 3.20.1314.0 [130]. Видно, что образец представляет собой однородную силикатную матрицу с вкраплениями наночастиц размером 2-5 нм. Рефлексы на рисунке 7.18 б образованы семействами плоскостей (111) и (200) fcc структуры с параметром решетки  $a = 3.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$ . Полученное значение совпадает с табличными значениями параметров решеток Pt, Pd и их сплава Pt/Pd, в пределах погрешности измерения. При этом на FFT-образах 25-ти отдельно проанализированных наночастиц не наблюдается удвоения количества рефлексов. Это свидетельствует о том, что каждая наночастица обладает гомогенной кристаллической решеткой.

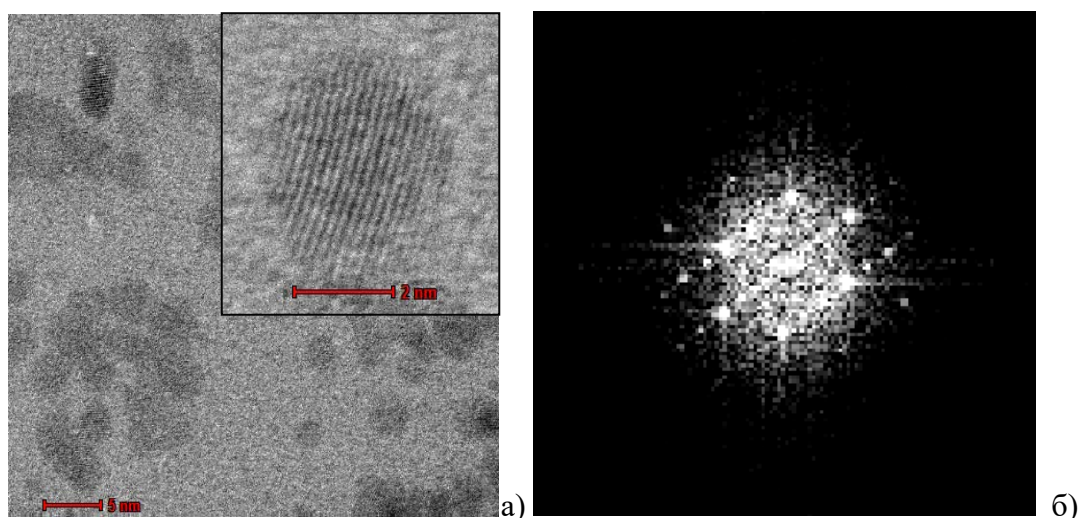


Рисунок 7.18. ПЭМ высокого разрешения наночастиц Pt/Pd в кремнеземной матрице, полученных из золя 20Pt\_10Pd, отожжённого при 130°C (а), и FFT-преобразование изображения кристаллической структуры отдельной наночастицы (б).

Учитывая, что уширение дифракционных максимумов из-за малого размера кристаллитов (наночастиц) оказывается довольно большим, разделить близкорасположенные брегговские пики в области малых углов затруднительно. Поэтому были получены участки дифрактограмм в области больших углов рассеяния  $2\theta = 120\div 128^\circ$ , где расхождение дифракционных максимумов Pt и Pd составляет величину  $\Delta 2\theta \sim 1.8^\circ$ .

Для проведения эксперимента дополнительно были получены ксерогели, допированные только наночастицами Pt или Pd. Полученные образцы были подвергнуты отжигу при температуре 250°C, после чего для них были получены участки дифрактограмм в области больших углов рассеяния (рисунок 7.19). Далее механическим смешиванием данных образцов была получена смесь двух ксерогелей, с которой был также снят участок дифрактограммы в диапазоне  $2\theta = 120\div 128^\circ$  (рисунок 7.19). Полученные дифрактограммы сравнивались с дифрактограммой ксерогеля 20Pt\_10Pd\_250.

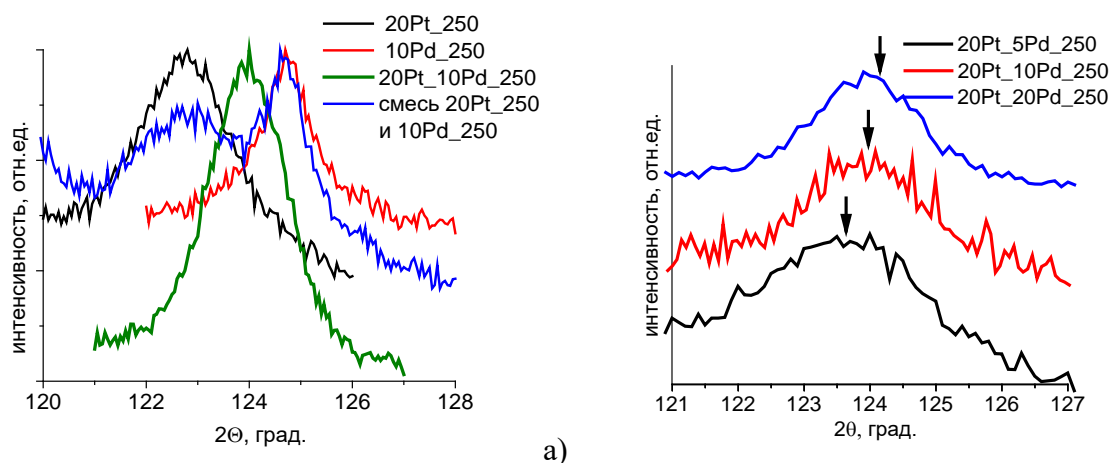


Рисунок 7.19. Фрагменты дифрактограмм ксерогелей 20Pt\_250, 10Pd\_250, их смеси и 20Pt\_10Pd\_250 (а) и ксерогелей 20Pt\_5Pd\_250, 20Pt\_10Pd\_250 и 20Pt\_20Pd\_250 (б).

На дифракционной картине (рисунок 7.19 а) для смеси ксерогелей 20Pt\_250 и 10Pd\_250 отчетливо видны два дифракционных максимума, положение которых совпадает с положением пиков, полученных для ксерогелей, содержащих только наночастицы Pt ( $2\theta = 122,7^\circ$ ) или Pd ( $2\theta = 124,7^\circ$ ). Для образца 20Pt\_10Pd\_250 полученного из золя, в состав, которого входили соединения обоих металлов, наблюдается только один дифракционный максимум при угле рассеяния  $2\theta = 123,9^\circ$ . Это свидетельствует о том, что наночастицы в данном образце состоят из кристаллитов с общей атомарной Pt/Pd решеткой. Учитывая, что наночастицы имеют общую кристаллическую fcc решетку, можно заключить, что платина и палладий образуют твердый раствор замещения.

На рисунке 7.19 б представлены фрагменты дифрактограмм в диапазоне больших углов ( $2\theta = 120 \div 128^\circ$ ) для ксерогелей различных составов 20Pt\_5Pd\_250, 20Pt\_10Pd\_250 и 20Pt\_20Pd\_250. Все три образца обладают смешанной Pt/Pd кристаллической решёткой, т.к. брэгговские пики не раздвоены. Можно отметить, что центры брэгговских пиков немного смещены друг относительно друга, видимо, это вызвано изменением параметра решетки  $a$ . В образце 20Pt\_5Pd\_250 количество атомов Pt вдвое больше атомов Pd (по синтезу), соответственно параметр решетки становится ближе к параметру решетки Pt, а в образце 20Pt\_20Pd\_250 параметр решетки тяготеет к параметру решетки Pd, т.к. в нем больше атомов Pd. Подобные смещения брэгговских пиков в дифрактограммах для совместных решеток биметаллических частиц с fcc структурой также наблюдались в работах других авторов [209, 210].

## 7.4. Анализ химических процессов, происходящих при гелеобразовании и пленкообразовании в кремнезольях, содержащих соединения платины и палладия

### 7.4.1. Исследование влияния соединений платины на процессы структурообразования и пленкообразования в кремнезольях на основе ТЭОС

Известно, что в водном растворе хлорида платины (IV) протекают реакции гидролиза и аквафикации, приводящие к образованию аквакомплексов различного состава, в которых в качестве лигандов выступают молекулы воды [211, 212]. В зависимости от условий синтеза (концентрации исходной соли, ионной силы и рН раствора) получаются различные по составу аквахлоро-, аквагидроксохлоро- и гидроксохлорокомплексы платины [196, 211, 212]. Процессы, протекающие в зольях на основе ТЭОС и хлорида платины, гидролизованых в кислой водно-спиртовой среде, намного сложнее за счет наличия множества взаимно конкурирующих и параллельно протекающих реакций с множеством компонентов системы [196], причем особое влияние на пленкообразование оказывает природа растворителей [45]. При исследовании водно-спиртового (этанол-бутанольного) раствора гексахлорплатиновой кислоты наблюдается смещение характерных для  $H_2[PtCl_6]$  полос поглощения до 280, 360 и 460 нм (в отличие от полос 262, 353, 453 нм для водного раствора соли платины) (рисунок 7.20 а, кривая 1). При введении в раствор ТЭОС происходит сдвиг полосы (кривая 2) в коротковолновую область (до 260 нм), вероятнее всего, вследствие образования комплексов с промежуточными продуктами гидролиза – силанолами, за счет замены хлора в комплексе платины на гидроксо-группы ( $\equiv Si-OH$ ) [213, 214].

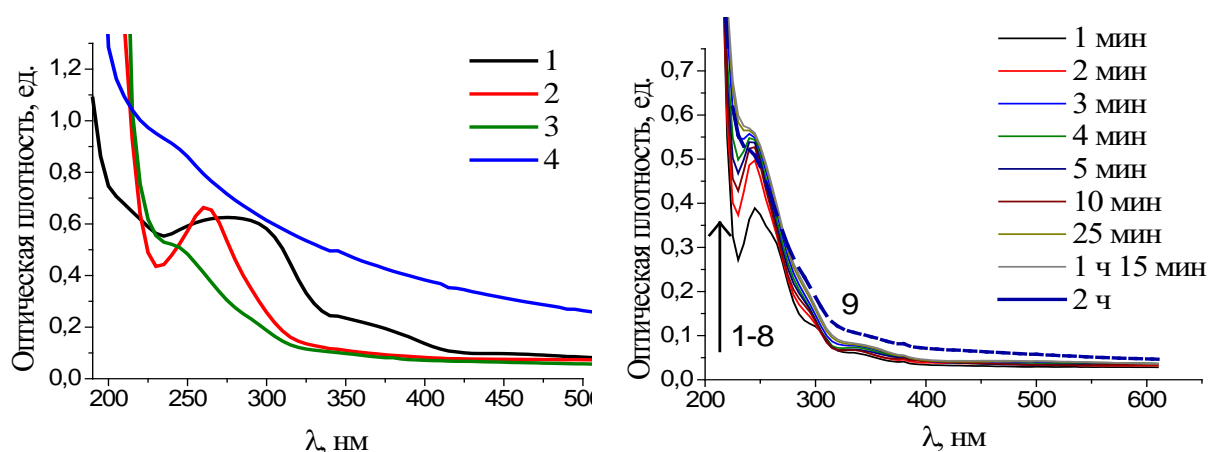


Рисунок 7.20. Оптические спектры поглощения пленок, полученных из (а) 1 – водно-спиртового раствора, содержащего следующие компоненты  $H_2[PtCl_6]/EtOH/BuOH/H_2O$ ; 2 – кремнезоль состава ТЭОС/ $H_2[PtCl_6]/EtOH/BuOH/H_2O$ ; 3 – пленка, того же состава, высушенная на воздухе в течение 2 ч; 4 – пленка, дополнительно термообработанная при  $250^{\circ}C$  в течение 30 мин. и оптические спектры поглощения снятые с пленки, полученной из кремнезоля 60Pt\_40Si\_3 по мере ее высыхания на воздухе от 1 мин до 2 ч (б).

При формировании пленки из золя наблюдается сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область до 250 нм (рисунок 7.20 а, кривая 3). По мере высыхания пленки, т.е. испарения растворителя и формирования кремнеземной сетки-матрицы, интенсивность пиков поглощения снижается (рисунок 7.20 б, кривые 1-8), а базовая линия поднимается параллельным смещением вверх, что указывает на восстановление комплекса платины в пленке. После термофиксации пленки при 250°C наблюдается полное исчезновение пика в области 250 нм, что, по-видимому, связано с восстановлением платины до металлического состояния и, соответственно, разрушением всех комплексов платины (рисунок 7.20, кривая 4). Эти результаты коррелируют с данными РФА (п.7.3.1 и 7.3.2). Сильное поднятие линии (кривая 4, рисунок 7.20) к более высоким значениям  $D$  объясняется изменением оптической плотности пленки в результате термообработки (ее «усадки»), что косвенно подтверждается изменением цвета пленки с желтого на тёмно-коричневый.

#### **7.4.2. Исследование влияния одновременного присутствия в кремнезоле соединений платины и палладия на процессы структурообразования и пленкообразования**

Не менее сложные химические процессы происходят в кремнезолях на основе ТЭОС при введении кислоты  $H_2PdCl_4$  и, тем более, при введении сразу двух прекурсоров платины и палладия –  $H_2PtCl_6$  и  $H_2PdCl_4$ .

Процессы, аналогичные описываемым в п. 7.4.1, наблюдаются при гидролизе комплекса  $H_2[PdCl_4]$  с последующим восстановлением  $Pd^{2+}$  в среде простых спиртов. Однако, определяющим фактором в данном случае оказалась концентрация соли палладия в растворе [215, 216]. В области концентраций хлорид-иона 0,1-0,5 М сосуществуют комплексы  $[PdH_2OCl_3]^-$  и  $[PdCl_4]^{2-}$  с характерными максимумами полос поглощения 223 и 280 нм [216-218]. При смещении равновесия реакции в сторону гидролиза и акватации соли палладия образуются  $[PdCl_2(H_2O)_2]$  с полосами поглощения 205 и 237 нм, и  $[PdCl(H_2O)_3]^+$  и  $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$  с пиком 211 нм [216]. В результате полного гидролиза соли палладия образуются коллоидные полиядерные гидроксокомплексы  $[Pd(OH)_2]_n$  размером около 20 нм, в спектре поглощения которых имеются пики в позиции 310 и 420 нм [219]. Необходимо отметить, что гидролиз комплекса Pt (IV) даже при нагреве и в присутствии соляной кислоты идёт медленнее [213], чем гидролиз комплекса Pd (II) [214]. Видимо с этим связана тенденция выпадения осадка Pd и/или PdO из палладийсодержащих золь на основе ТЕОС, при длительном хранении в течение года и более (раздел .7.2.1).

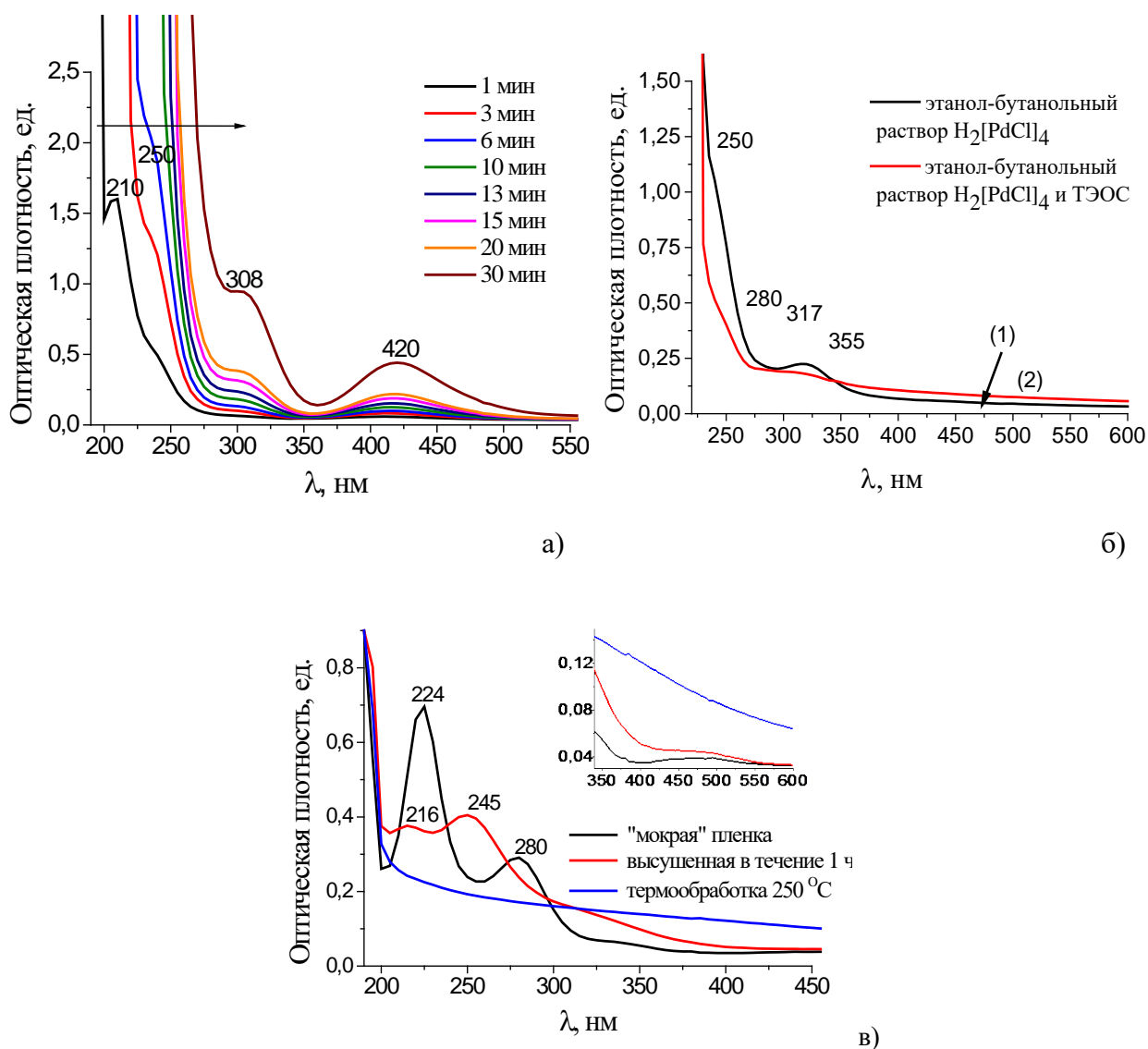


Рисунок 7.21. Оптические спектры поглощения палладий содержащих «мокрых» и высушенных пленок: пленка, полученная из водного раствора  $\text{H}_2[\text{PdCl}]_4$  (а), пленки, полученные из свежеприготовленного водно-спиртового (этанольно-бутанольного) раствора  $\text{H}_2[\text{PdCl}]_4$  (1) и ТЭОС и  $\text{H}_2[\text{PdCl}]_4$  (2) (б), пленки, полученные из золя 20Pd\_80Si\_3, сразу после нанесения, после сушки на воздухе при комнатной температуре в течение 1 часа и после термообработки при 250°C (вставка – спектры поглощения пленок в области 350 - 600 нм) (в).

Кривые на рисунке 7.21 а наглядно свидетельствуют о протекании реакции гидратирования комплекса  $\text{H}_2[\text{PdCl}]_4$  в воде, что выражается в постепенном уменьшении интенсивности полосы поглощения в коротковолновой области (210 - 250 нм), с последующим полным гидролизом аквакомплексов – возникают пики в позиции 310 и 420 нм, свидетельствующие об образовании комплекса  $[\text{Pd}(\text{OH})_2]_n$ .

В водно-спиртовом растворе, рисунок 7.20 б для комплекса палладия (II) наблюдается батохромный сдвиг полос переноса заряда в область 250 нм и 317 нм, но в присутствии ТЭОС

полосы переноса заряда смещаются в коротковолновую область до 240 нм и при 280 нм, что указывает на взаимодействие гидролизованного ТЭОС с комплексом палладия [82].

Для изучения процессов, происходящих во время формирования пленок из золя, фиксировались оптические спектры поглощения через некоторые промежутки времени, начиная с момента нанесения (рисунок 7.21 в). Пленка, полученная из кремнезоля, содержащего комплекс палладия (II) (золь состава 20Pd\_80Si), исследовалась сразу же после нанесения. На спектре видны характерные для комплекса палладия максимумы поглощения при 224 нм, 280 нм, 335 нм и 460-470 нм. Для высушенной палладийсодержащей кремнеземной пленки, выдержанной на воздухе при комнатной температуре в течение 1 часа, характерен коротковолновый сдвиг полос поглощения в область 216 нм и 245 нм. Термообработка пленки при 250°C способствует образованию наночастиц палладия, на спектрах исчезают пики, характерные для комплексов палладия (II).

Таким образом, были определены максимумы поглощения, характерные для Pt- и Pd-содержащих пленок, спектры которые были сняты сразу же после их нанесения на подложки: для пленок, содержащих комплексы Pt<sup>+4</sup> - 250 нм, 353 нм, 453 нм, и для пленок, содержащих комплексы Pd<sup>+2</sup> - 224 нм, 280 нм, 335 нм и 460-470 нм.

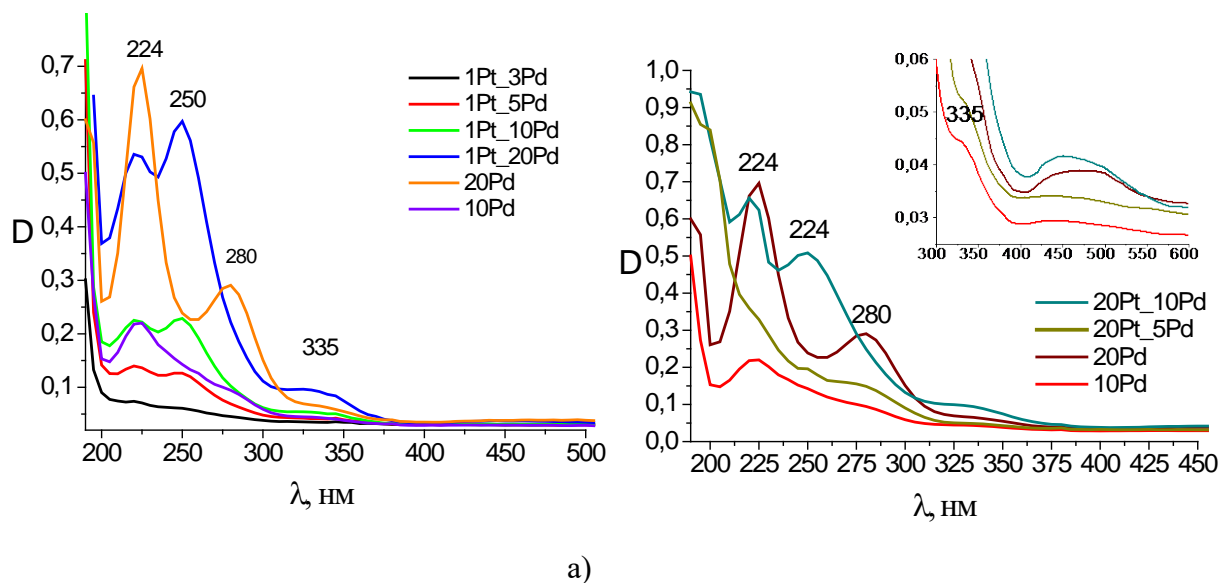


Рисунок 7.22. Оптические спектры поглощения кремнеземных пленок, снятые сразу после нанесения Pt/Pd-содержащих кремнезольей: (а) золи с высокой концентрацией Pd<sup>+2</sup>; (б) золи с высокой концентрацией Pt<sup>+4</sup> и Pd<sup>+2</sup> (вставка – спектры поглощения пленок в области 350 – 550 нм).

Как видно из рисунка 7.22 а и б кремнеземные пленки, допированные только соединениями Pd (II), имеют характерные максимумы поглощения при 224, 280, 335 и 460 нм. При этом с увеличением концентрации соединений палладия в этих пленках закономерно

увеличивается величина оптической плотности  $D$  полос спектров поглощения. Пленки, содержащие соединения Pt (IV) и Pd (II) одновременно, имеют максимумы поглощения, характерные для двух допантов сразу. Помимо этого, общая интенсивность поглощения этих пленок, содержащих платину и палладий, повышается с увеличением концентрации этих металлов.

Интересно, что при варьировании концентрационного соотношения Pd (II) к Pt (IV) интенсивность максимумов поглощения этих многокомпонентных кремнеземных пленок изменяется немонотонно (рисунок 7.22 а). Вероятно, это явление объясняется разной скоростью гидролиза комплексов Pt и Pd в одной золь-гель системе в процессе формирования кремнеземных пленок [214]. Так, на рисунке 7.22 а, б видно, что при соотношении комплексов платины и палладия в пленках 1Pt\_3Pd, 1Pt\_5Pd, 20Pt\_5Pd и 20Pt\_10Pd наблюдается меньшая интенсивность пиков на 250 нм по сравнению с пиками на 222 нм, и это указывает на более интенсивный гидролиз комплексов платины по сравнению с комплексами палладия. Уменьшение интенсивности максимума поглощения комплекса указывает на увеличение степени его гидролиза, а исчезновение полосы поглощения может быть связано с полным восстановлением и образованием наночастиц металла Pt и/или Pd. Однако, в образцах кремнезелей 1Pt\_10Pd и 1Pt\_20Pd интенсивность максимума при 250 нм выше, чем при 222 нм, что указывает на преобладание гидролиза комплекса палладия (II) по сравнению с гидролизом комплекса платины (IV), рисунок 7.22 а.

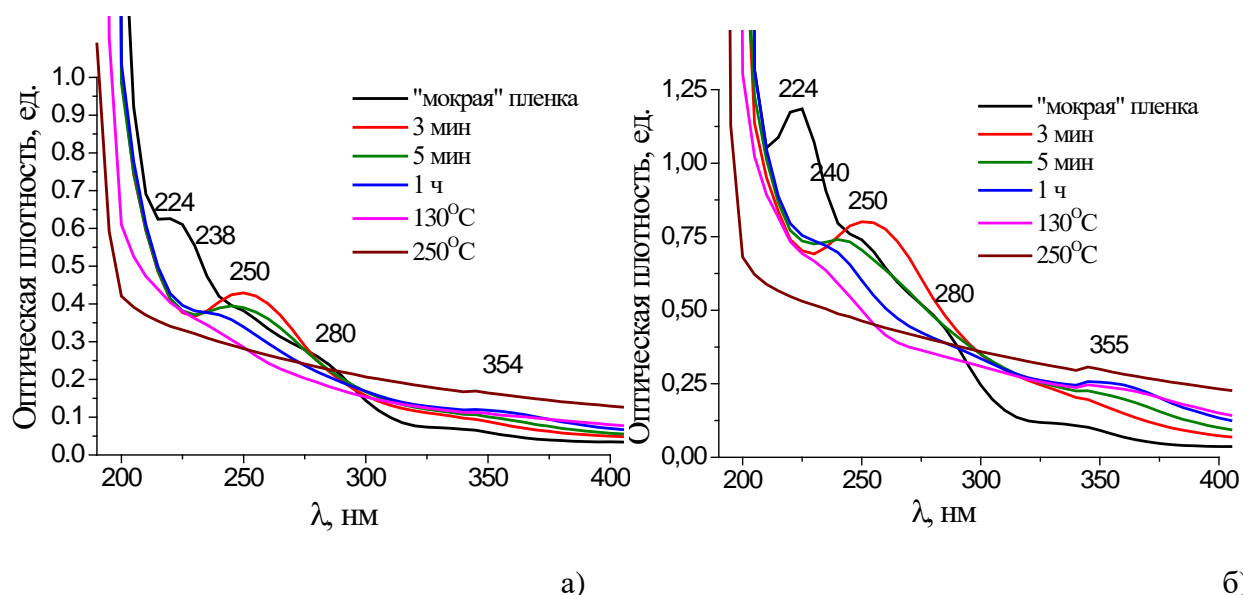


Рисунок 7.23. Оптические спектры поглощения пленок, полученных из золь 20Pt\_10Pd (а) и 20Pt\_20Pd (б) сразу после их нанесения («мокрая» пленка), сушки на воздухе при комнатной температуре в течении 3 и 5 минут и 1 часа, а также после термообработки при 130 и 250°C.



Необходимо отметить, что как для многокомпонентных кремнеземных пленок, содержащих комплексы  $Pt^{+4}$  и  $Pd^{+2}$ , так и для пленок, содержащих только соединения Pt или Pd, характерно смещение максимумов пиков поглощения в коротковолновую область по мере их высыхания и постепенного восстановления  $Pt^{+4}$  и  $Pd^{+2}$  до металлического состояния (рисунок 7.23 а и б). Так, при высыхании пленки полоса поглощения переноса заряда при 280 нм, характерная для комплекса Pd (II), смещается в коротковолновую область при 250 нм, а полоса при 222 нм смещается в область 217 нм. Аналогично, полоса переноса заряда при 250 нм, характерная для комплекса Pt (IV), смещается в область 240 нм. Увеличение интенсивности полосы поглощения в диапазоне 350-480 нм в процессе формирования пленок указывает на протекание глубокого гидролиза комплексов с последующим восстановлением металлов и инициацией образования наночастиц палладия и патины (рисунок 7.23 а и б). Термообработка пленок при 130 и 250 °С способствует окончательному формированию наночастиц  $Pt^0$  и  $Pd^0$  (полностью исчезают пики на спектрах, соответствующие комплексам  $Pt^{+4}$  и  $Pd^{+2}$ ).

Таким образом, в процессе гидролиза комплексов платиновых металлов в гомогенной водно-спиртовой среде (вода/этанол/бутанол-1), посредством образования промежуточных соединений с ТЭОС, происходит восстановление  $Pt^{+4}$  и  $Pd^{+2}$  до нульвалентного состояния и образование наночастиц Pt и Pd. При этом скорость гидролиза и образование наночастиц из комплексов платины (IV) и палладия (II) в пленке зависит от их исходной концентрации в кремнезолье. Гидролиз комплекса Pt (IV) ускоряется в присутствии комплекса Pd (II), при этом оптимальным для получения седиментационно устойчивого кремнезоля является мольное соотношение Pt:Pd = 1:1.

### **7.5. Применение силикатных пленок, легированных платиной и палладием, в качестве каталитических слоев в устройствах электронной техники и энергетики**

Каталитическую активность кремнеземных пленок или слоев, содержащих одновременно наночастицы Pt и Pd, оценивали косвенно по их адсорбционной емкости с помощью метода циклической вольтамперометрии. Пленки формировали путем нанесения тонкого слоя золя объемом 0,07 мл на поверхность углеродной бумаги, сушили при комнатной температуре и термофиксировали при 130°C. Каталитические слои получали согласно методике [220], по которой сначала готовились каталитические «чернила», имеющие следующий состав: каталитический материал - кремнезоль, содержащий Pt и/или Pd; электронпроводящий материал – сажа (Carbon black, Super P Conductive); ионпроводящий и одновременно связующий материал – смола нафийон (Nafion®). Затем, определенный объем этих каталитических «чернил»

наносился лакокрасочным способом на углеродные электроды (углеродная бумага) и высушивали до постоянной массы при температуре 80 - 130°C.

Первоначально, с целью выявления наиболее каталитически активных образцов кремнезелей, содержащих наночастицы Pt/Pd, были получены ЦВА-граммы пленок, сформированных путем разлива и высушивания золя на поверхности углеродных электродов, сформированных посредством пропитки углеродной бумаги золем (0,07 мл золя на 3 см<sup>2</sup> поверхности электрода, с последующей термофиксацией при 130°C), рисунок 7.24.

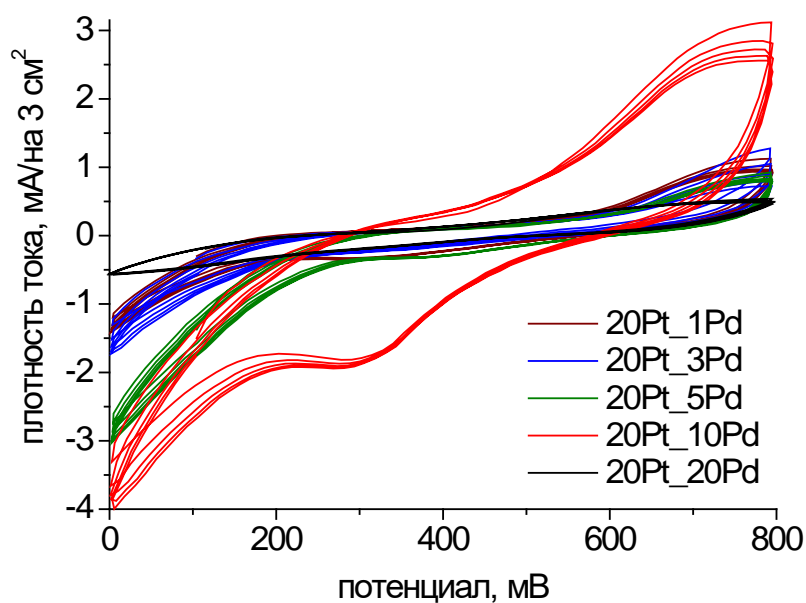


Рисунок 7.24. Циклические вольтамперограммы углеродных электродов, на поверхность которых нанесены пленки, полученные из кремнезелей, содержащих одновременно Pt и Pd. Электроды помещены в 1М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (псевдоэлектрод сравнения – серебряная проволока, скорость развертки напряжения 100 мВ/с).

Как видно из рисунка 7.24, в диапазоне потенциалов от 0 до 800 мВ наблюдаются характерные, тяготеющие к прямоугольной форме вольтамперные кривые с слабо выраженными пиками катодного и анодного процессов. Практически все образцы пленок Pt/Pd-содержащих кремнезелей имеют низкую электрохимическую емкость, за исключением образца 20Pt\_10Pd, у которого площадь ЦВА-граммы в несколько раз больше, чем у других образцов пленок, что указывает на более высокую электроактивность и соответственно лучшую каталитическую активность. На ЦВА-грамме наблюдаются типичные пики в позиции 700 и 300 мВ, относящиеся к адсорбции водорода и кислорода. Кроме того, ЦВА-граммы (20 циклов) образца 20Pt\_10Pd указывают на выраженную стабильность функционирования катализатора во

времени. Поэтому кремнезоль, состава 20Pt\_10Pd был выбран как наиболее эффективный для получения каталитических «чернил».

В процессе отработки методики было выявлено, что на каталитическую емкость слоя существенное влияние оказывает природа растворителя, добавляемого в каталитические «чернила» (рисунок 7.25). При замене растворителя воды (согласно методике [220]) на водно-спиртовую смесь (вода/этанол/бутанол-1), в соотношении, идентичном растворителям в золях (п.2.3) происходит резкое увеличение электрохимической емкости (в качестве показателя – увеличение площади ЦВА-граммы). В последующем для приготовления каталитических «чернил» в качестве среды использовалась только водно-спиртовая смесь.

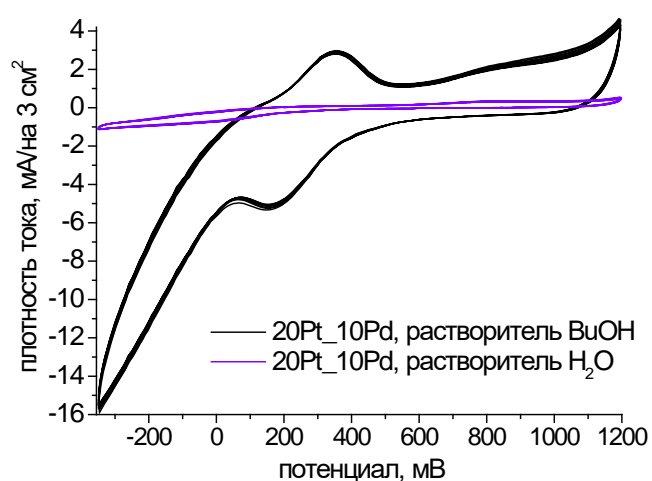


Рис. 7.25 Циклические вольтамперограммы углеродных электродов, поверхность которых модифицирована «чернилами», приготовленными с разными растворителями, из кремнезоля 20Pt\_10Pd. Электроды помещены в 1М раствор  $H_2SO_4$  (псевдоэлектрод сравнения – серебряная проволока, скорость развертки напряжения 100 мВ/с).

На рисунке 7.26 видно, что площадь ЦВА-граммы для электрода со слоем, образованным из золя 20Pt\_10Pd и содержащим одновременно Pt и Pd, больше чем у других образцов, что указывает на более высокую электроактивность и адсорбционную емкость, и свидетельствует о бóльшей каталитической активности по сравнению с электродами, модифицированными золями с одним допантом, платиной или палладием (золи 20Pt и 20Pd). Для электродов, обработанных золями 20Pd, 20Pt\_10Pd наблюдаются типичные пики, относящиеся к адсорбции атомарного кислорода при 800 мВ и плотности тока от 0.5 до 2  $mA/cm^2$  (анодная волна) и десорбции кислорода при 200 мВ и плотности тока от -2 до -6  $mA/cm^2$  (катодная волна). Тогда как пики адсорбции/десорбции атомарного кислорода для образца 20 Pt вообще не наблюдаются.

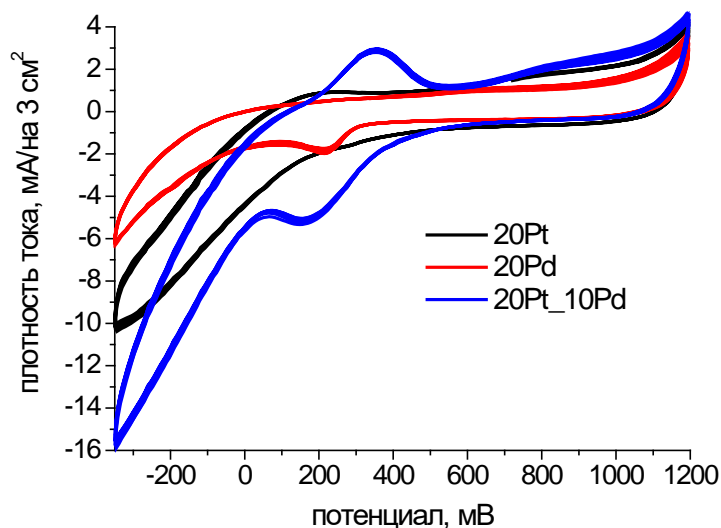


Рис. 7.26 Циклические вольтамперограммы углеродных электродов, поверхность которых модифицирована «чернилами», полученными из кремнезольей, допированных Pt и/или Pd. Электроды помещены в 1М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (псевдоэлектрод сравнения – серебряная проволока, скорость развертки напряжения 100 мВ/с).

Необходимо отметить, что на всех ЦВА-граммах в катодной области не наблюдаются пики от адсорбции/десорбции атомарного водорода. Это вероятно связано с большим сопротивлением электрода и инициацией выделения молекулярного водорода, которое определяется резким наклоном ЦВА-граммы в области от 100 до  $-300$  мВ. Появления пика окисления на ЦВА-грамме при 350 мВ (плотность тока  $3 \text{ mA/cm}^2$ ) для электрода со слоем 20Pt\_10Pd, вероятно, связано с интенсивными процессами восстановления, протекающими при отрицательной развертке напряжения (1200 до  $-300$  мВ) и образованием промежуточных продуктов, которые подвергаются обратному окислению при положительной развертке потенциала (от  $-300$  до 1200 мВ).

Как известно, каталитически активная область на ЦВА-грамме, которая определяется пиками адсорбции/десорбции атомарного водорода и кислорода на поверхности наночастиц платиновых металлов, пропорциональна количеству генерируемой энергии. Известно [221, 222], что на каждом поверхностном атоме в наночастицах платины или палладия адсорбируется один атом водорода или кислорода. При этом количество электричества, затраченное на посадку монослоя кислорода, в два раза больше, чем количество электричества, затраченное на посадку монослоя водорода, т.к. на посадку одного атома кислорода требуется два электрона, а на посадку атома водорода, соответственно один. В результате для адсорбции водорода на  $1 \text{ m}^2$  поверхности идеально гладкого электрода затрачивается количество электричества в размере 2.10 Кл, тогда как на адсорбцию кислорода затрачивается 4.20 Кл. В результате, площадь

электрохимически активной поверхности катализатора (ESA, м<sup>2</sup>/г) определяется как отношение:

$$ESA = Q_H/m \cdot 2.1 \text{ или } ESA = Q_O/m \cdot 4.2, \quad (7.2)$$

где  $Q_H$  или  $Q_O$  – количество электричества, затраченное на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода или кислорода, полученное интегрированием пиков ЦВА-граммы, Кл;  $m$  – загрузка катализатора на электроде, г.

Загрузка катализатора на электроде для образцов 20Pd и 20Pt\_10Pd составляет 0.03 мг. Соответственно, исходя из ЦВА-граммы площадь электрохимически активной поверхности катализатора ESA для образца 20Pd составляет 3 м<sup>2</sup>/г, а для образца 20Pt\_10Pd – 19 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, образец электрода с каталитическим слоем состава 20Pt\_10Pd имеет большую каталитическую активность по сравнению с образцами состава 20Pd и 20Pt. Тем не менее, все исследуемые образцы имеют достаточное сопротивление электродов за счет протекания побочных физико-химических процессов.

### Заключение по главе 7

✓ В процессе золь-гель синтеза и созревания Pt-, Pd-, Pt/Pd-содержащих кремнезольей происходит образование различных аквахлоро-, аквагидроксохлоро- и гидроксохлоро комплексов Pt (IV) и Pd (II). При их взаимодействии с продуктами гидролиза ТЭОС в кислой гомогенной среде спиртов (этанол/бутанол-1) происходит восстановление с образованием металлических наночастиц. Скорость гидролиза и восстановления наночастиц Pt<sup>0</sup> и Pd<sup>0</sup> зависит от их концентрации в смеси.

✓ Седиментационная устойчивость во времени у кремнезольей, допированных соединениями платины, выше, чем у зольей, содержащих одновременно соединения палладия и платины, пленкообразующие свойства (подвижность, гомогенность) могут сохраняться в течение длительного времени, до 6 лет. Кремнезоли, содержащие соединения палладия, наименее устойчивы к седиментации.

✓ Пленки, сформированные с помощью метода 'spin coating' из Pt-, Pd-, Pt/Pd-содержащих кремнезольей, очень тонкие (от 4 до 80 (или 40) нм), равномерные по толщине, имеют малую шероховатость (в пределах 1 – 1,5 нм). Для пленок с высокой концентрацией легирующего компонента платины (1 моль Pt : 2,5 моль SiO<sub>2</sub>) характерен градиент распределения допанта по толщине, а именно содержание Pt в приповерхностном слое пленки выше, чем у подложки.

✓ В кремнеземной матрице пленки формируются кристаллиты металлов Pt<sup>0</sup> и Pd<sup>0</sup>, размером от 4 до 6 нм, в зависимости от состава и концентрации допантов (соединений

платины и палладия), которые на мезоуровне образуют частицы размером  $\sim 70$  нм, а на субмикронном - агломераты размером  $<1$  мкм (при условии повышенной концентрации допантов).

✓ В кремнеземной матрице пленок, полученных из золь, одновременно содержащих соединения платины и палладия, образуются биметаллические наночастицы Pt/Pd<sup>0</sup> с общей кристаллической решеткой со структурой по типу твердого раствора.

✓ Установлено, что использование кремнезоля, допированного одновременно соединениями платины и палладия в соотношении 1 моль Pt : 1 моль Pd, для модификации углеродного электрода, увеличивает адсорбционную емкость более чем в 3 раза (по сравнению с кремнезolem, допированным только платиной). Этот факт свидетельствует о существенном повышении каталитической активности золь-гель кремнеземных пленок при допировании их одновременно платиной и палладием.

## ВЫВОДЫ

1. Определены условия синтеза гелей при гидролизе пропоксида циркония в присутствии азотной или уксусной кислот, из которых при длительной сушке (в течение 4 месяцев при температуре от 50 до 150°C) возможно получить монолитные прозрачные материалы с различной удельной поверхностью от 1 до 260 м<sup>2</sup>/г, так называемые «циркониевые стекла».

2. Методами ультрамалоуглового и малоуглового рассеяния нейтронов, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения показано, что «циркониевые стекла» представляют собой аморфный материал, с ближайшим окружением атомов Zr, тяготеющим к упорядочению (кристалличности); мезоструктура «циркониевых стекол» имеет трехуровневую иерархическую организацию. Первый уровень представлен наночастицами ZrO<sub>2</sub> с гладкой поверхностью размером 0.6-0.7 нм, которые формируют частицы второго уровня – массово-фрактальные или объемно-фрактальные кластеры размером порядка 20-40 нм. Третий уровень – агрегаты размером 1.6 - 2.2 мкм, которые имеют диффузную поверхность.

3. Установлены молярные соотношения исходных компонентов зольей: Zr(OPr)<sub>4</sub>:11H<sub>2</sub>O:3HNO<sub>3</sub>:7EtOH и Zr(OPr)<sub>4</sub>:3H<sub>2</sub>O:3CH<sub>3</sub>COOH:12EtOH, при которых синтезированные «циркониевые стекла» прозрачны, монолитны (без видимых внутренних дефектов), имеют высокие показатели оптических свойств (коэффициент оптического преломления  $D \sim 2.2-2.7$ , коэффициент оптического пропускания света  $T=0,9$  в диапазоне длин волн 200-350 нм).

4. Золь-гель методом, исходя из пропоксида циркония, в условиях сверхкритической сушки в различных органических растворителях (этанол, гексафторизопропанол, диэтиловом эфире, метил-трет-бутиловом эфире, ацетоне) синтезированы монолитные аэрогели диоксида циркония, обладающие рыхлой пористой структурой и высокой удельной площадью поверхности, которая, в зависимости от природы растворителя, последовательности смешения компонентов и присутствия азотной или уксусной кислот, варьируется от 200 до 520 м<sup>2</sup>/г.

5. Установлено, что аэрогели ZrO<sub>2</sub> представляют собой плохо окристаллизованный, с преобладанием аморфной компоненты, монолитный материал; при сушке в этаноле наряду с аморфной фазой образуется смесь двух кристаллических фаз – моноклинной и тетрагональной, с размером кристаллитов ~6 нм; в результате термического воздействия (до 600°C) происходит практически полная трансформация аморфной структуры в кристаллическую, при этом соотношение образующихся m- и t-фаз и размер кристаллитов варьируются в зависимости от

температуры (400, 500 и 600°C); преобладание одной из фаз определяется, прежде всего, природой растворителя.

6. Методами ультрамалоуглового и малоуглового рассеяния нейтронов, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и низкотемпературной адсорбции азота показано, что, используя ультразвуковое воздействие, из золь на основе пропоксида циркония в широком диапазоне рН от 5 до 11 можно сформировать рентгеноаморфные ксерогели гидратированного оксида циркония, обладающие структурой поверхностного фрактала и высокоразвитой поверхностью (фрактальная размерность 2.9-3.0, удельная площадь поверхности  $\sim 240$  м<sup>2</sup>/г, размер первичных частиц  $\sim 5$  нм), брутто-формулы ксерогелей в зависимости от кислотности среды можно представить как:  $ZrO_2 \cdot 1.5 H_2O$  (рН=2),  $ZrO_2 \cdot 1.6 H_2O$  (рН=5) и  $ZrO_2 \cdot 2 H_2O$  (рН=8).

7. Методами рентгенофазового анализа и спектрофотометрии в УФ и видимом диапазонах показано, что в процессе золь-гель синтеза и созревания Pt-, Pd-, Pt/Pd-содержащих кремнезоль происходит образование различных аквахлоро-, аквагидроксохлоро- и гидроксохлорокомплексов Pt (IV) и Pd (II). При их взаимодействии с продуктами кислотного гидролиза тетраэтоксисилана в среде спиртов (этанол/бутанол-1) происходит восстановление с образованием металлических наночастиц.

8. Установлено, что седиментационная устойчивость кремнезоль на основе тетраэтоксисилана (1-3 об. %), допированных соединениями платины (на 1 моль Pt от 1 до 15 моль SiO<sub>2</sub>), выше, чем у золь, содержащих одновременно соединения палладия и платины (на 1 моль Pt/Pd от 6 до 60 моль SiO<sub>2</sub>), а подвижность и пленкообразующие свойства могут сохраняться в течение длительного времени, до 6 лет. Кремнезоли, содержащие соединения палладия, наименее седиментационно устойчивы.

9. Методом рентгеновской рефлектометрии показано, что методом 'spin-coating' из Pt-, Pd- или Pt/Pd-содержащих кремнезоль можно сформировать чрезвычайно тонкие (от 4 до 40-80 нм), гладкие (шероховатость от  $\sim 1 - 1,5$  нм), равномерные по толщине пленки. С использованием методов рентгеновской спектрометрии и обратного резерфордского рассеяния установлено, что для пленок с высоким содержанием платины (1 моль Pt : 2,5 моль SiO<sub>2</sub>) характерен градиент распределения допанта по толщине, содержание Pt увеличивается по мере удаления от поверхности подложки.

10. Взаимодополняющие методы – рентгенофазовый анализ, атомно-силовая, электронная растровая и просвечивающая микроскопии, метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в скользящей геометрии позволили представить комплексную картину структурной организации тонких пленок, нанесенных из золь на основе ТЭОС и H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], как на нанометровом, так и на субмикронном уровне. Тонкие пленки толщиной не более 30 нм, полученные из золь с высоким содержанием соединений платины (1 моль Pt : 2.5 моль SiO<sub>2</sub>) и



низкой концентрацией ТЭОС (~1–3 об. %), представляют собой кремнеземную матрицу, в которой равномерно, на расстоянии 35–50 нм друг от друга, распределены наночастицы кристаллической платины размером 4-5 нм. На субмикронном уровне также наблюдается равномерное распределение частиц размером <1 мкм, по-видимому, также обогащенных соединениями Pt.

11. В кремнеземной матрице ‘spin-on glass’ пленок, полученных из зольей, одновременно содержащих соединения платины и палладия, образуются биметаллические наночастицы Pt/Pd<sup>0</sup> с единой кристаллической структурой по типу твердого раствора.

12. С использованием метода вольтамперометрии установлено, что использование кремнезоля, допированного одновременно соединениями платины и палладия в соотношении 1 моль Pt : 1 моль Pd, увеличивает адсорбционную емкость углеродного электрода более чем в 3 раза (по сравнению с кремнезольем, допированным только платиной). Этот факт свидетельствует о существенном повышении каталитической активности золь-гель кремнеземных пленок, допированных одновременно платиной и палладием.

**Перечень сокращений**

- EXAFS – extended X-ray absorption fine structure  
GISAXS – grazing-incidence small-angle scattering  
RBS – метод Резерфордского обратного рассеяния  
SAXS – small-angle X-ray scattering  
XANES – X-ray absorption near edge structure  
АСМ – атомно силовая микроскопия  
БЭТ – метод Брюнауэра-Эммета-Теллера  
ГФИП – гексафторизопропанол  
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия  
ДТА – дифференциально-термический анализ  
ИК – инфракрасный свет  
КР – комбинационное рассеяние  
МУРН – метод малоуглового рассеяния нейтронов  
МУРР – малоугловое рассеяние рентгеновского излучения  
ОКР – область когерентного рассеяния  
ПАВ – поверхностно-активные вещества  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
РГА – рентгенографический метод  
РФА – рентгенофазовый анализ  
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия  
РЭМ – растровый электронный микроскоп  
ТА – термический анализ  
ТГА – термогравиметрический анализ  
ТЭОС – тетраэтоксисилан  
УЗ – ультразвук  
УМУРН – ультрамалоугловое рассеяние нейтронов  
УФ – ультрафиолетовый свет

### Список использованной литературы

1. Yurish, S. *Advances in Microelectronics: Reviews* / S. Yurish // International Frequency Sensor Association (IFSA) Publishing. –2019. –Vol. 2. –516 p.
2. Chawla, K.K. *Composite Materials: Science and Engineering* / K.K. Chawla // Materials Research and Engineering, 3rd Edition. – Springer, 2012. –552 p.
3. Yeo, J.–G. *Thermal Reaction Behavior of ZrSiO<sub>4</sub> and CaCO<sub>3</sub> Mixtures for High–Temperature Refractory Applications* / J.–G.Yeo, S.–C. Choi, J.–W. Kim, J.–E. Lee, J.–H. Lee, Y.–G. Jung // *Materials Science and Engineering:A*. –2004. –Vol. 36. –P.94–102.
4. Gediga, J. *Life cycle assessment of zircon sand* / J. Gediga, A. Morfino, M. Finkbeiner, M. Schulz, K. Harlow // *The International Journal of Life Cycle Assessment*. –2019, –P.1–9.
5. El–Barawy, K.A. *Production of Zirconia from Zircon by Thermal Reaction with Calcium Oxide* / K.A. El–Barawy, S.Z. El–Tawil, A.A. Francis // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1999. –Vol.107, –P.97–102.
6. Пат. 2434956 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> C22B34/14, C22B1/16, C22B3/10 Способ переработки циркона с получением диоксида циркония / Ю.А. Симонов, А.А. Крицкий, В.Н. Рычков, В.А. Томашов, В.В.Челпанов; Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; –№ 2009139579; заявл. 26.10.2009; опубл. 27.11.2011, Бюл.№ 33, 11 с.
7. Дьяченко, А.Н. Фтороаммонийная технология переработки циркония / А.Н. Дьяченко // *Химическая промышленность сегодня*. – 2006. – №7. – С. 22–26.
8. *Производство редких и редкоземельных металлов, ИТР 2017* / Информационно технический справочник по наилучшим доступным технологиям. –М.: Бюро НТД, 2017, –210 с.
9. Sokolov, V.A. *Melting Zircon in an Electric–Arc Furnace — A Method for Preparing Refractory Materials and Green Semifinished Products* / V.A. Sokolov // *Refractories and Industrial Ceramics*. –2014. –Vol.55. –P.191–193.
10. Tumanov, I.N. *Combined Plasma, Electromagnetic, and Laser Technologies for Creating Waste–Free Industries of a New Technological Structure* / I.N. Tumanov, S.B. Tochilin, G.P. Khandorin, N.V. Dedov // *Russian Journal of General Chemistry*. –2019. –Vol.89, –P.1253–1270.
11. Пат. 2026833 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> C03B20/00 Способ получения изделий из кварцевого стекла / А.К. Лесников; С.И. Голубев; А.Е. Голубев; Е.Г. Лосев; Ленинградский филиал Центра научно–технической деятельности, исследований и социальных инициатив. –№ 4917909/33; заявл. 07.02.1991; опубл. 20.01.1995.
12. Wakaki, M. *Optical Materials and Applications* / M. Wakaki // 1st Edition, CRC Press. 2018. –317 P.

13. Пат. 3698936 United States, Int.Cl.B44d 1/08 Production of very high purity metal oxide articles / H.J. Moltzan; Texas Instruments Incorporated. –№886628; заявл. 19.12.1969; опубл. 17.10.1972.
14. Пат. 6378337 B1, United States МПК C03B 19/14; C03B 8/04 Method for producing bulk fused silica / J.T. Brown, M.S. Dobbins, C.E. Heckle, R.E. McLay, M.M. Misra, D.R. Powers, M.H. Wasilewski; Corning Incorporated. –№663033; заявл. 15.09.2000; опубл. 30.04.2002.
15. Пат. 5043002 МПК C03B 19/14; C03B 20/00; C03B 37/014; C03B 37/018; C03B 8/04; C03C 13/04; G02B 6/00 Method of making fused silica by decomposing siloxanes / M.S. Dobbins, R.E. McLay; Corning Incorporated. –№568230; заявл. 16.08.1990; опубл. 27.08.1991.
16. Limaye, A.U. Effect of Precursor and Solvent on Morphology of Zirconia Nanoparticles Produced by Combustion Aerosol Synthesis / A.U. Limaye, J.J. Helble // Journal of the American Ceramic Society. –2003. –Vol.86. –P.273–278.
17. Limaye, A.U. Morphological Control of Zirconia Nanoparticles through Combustion Aerosol Synthesis / A.U. Limaye, J.J. Helble // Journal of the American Ceramic Society. –2002. –Vol.85. –P.1127–1132.
18. Morisaka, H. Fabrication of Zirconia Nanoparticles from Zirconium Propionate by Flame Spray Pyrolysis / H. Morisaka, T. Tan, H.Kaga, K. Takatori // Journal of the Ceramic Society of Japan.–2004. –Vol.1309. –P.514–516.
19. Song, Y. L. Ultrasonic Spray Pyrolysis for Synthesis of Spherical Zirconia Particles / Y.L. Song, S.C. Tsai, C.Y. Chen, T.K. Tseng, C.S. Tsai, J.W. Chen, Y.D. Yao // Journal of the American Ceramic Society. –2004. –Vol.87. –P.1864–1871.
20. Konstantinova, T.E. Production of nano–dispersed zirconium dioxide powders: From novation to innovation / T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko, V.V. Tonkii, V.A. Glazunova // Nauka Innovatsii. –2005.– Vol.1. –P.78–87.
21. Gorokhova, E.V. Synthesis and properties of zirconia hydrosol, obtained by hydrolysis of zirconium oxychloride / E.V. Gorokhova, V.V. Nazarov, N.G. Medvedkova, G.G. Kagramanov, Yu.G. Frolov // Colloid Journal. –1993. –Vol.55, № 1. –P.30–34.
22. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов // –М.: ИКЦ Академкнига, 2006. –309 с.
23. Альмяшева, О.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева, Б.А. Федоров, А.В. Смирнов, В.В. Гусаров. // Наносистемы: физика, химия, математика. –2010, –Т.1. –№1. –С.26–36.

24. Мескин, П.Е. Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков на основе оксидов титана, циркония, гафния с использованием ультразвукового и микроволнового воздействий: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Мескин Павел Евгеньевич. –М., –2007. –с.162.
25. Patra, A. Upconversion in  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals / A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor, P.N. Prasad // The Journal of Physical Chemistry B. –2002. –Vol.106. –P.1909–1912.
26. Fang, X. An Experimental study on the relationship between the physical properties of СТАВ/hexanol/water reverse micelles and  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanoparticles prepared / X. Fang, C. Yang // Journal of Colloid and Interface Science. –1999. –Vol.212.–P.242–251.
27. Huang, Y. Preparation of spherical ultrafine zirconia powder in microemulsion system and its dispersibility / Y. Huang, T. Ma, J.–L. Yang, L.–M. Zhang, J.–T. He, H.–F. Li // Ceramics International. –2004. –Vol.30. –№5. –P.675–681.
28. Изаак, Т.И. Макропористые монокристаллические материалы: синтез, свойства, применение / Т.И. Изаак, О.В. Водянкина // Успехи химии. –2009. –Т.78. –№1. –P.80–92.
29. Tyagi, B. Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol–Gel and Precipitation Techniques / B. Tyagi, K. Sidhpuria, B. Shaik, R.V. Jasra // Industrial & Engineering Chemistry Research. –2006. –Vol.45, –№25, –P.8643–8650.
- 30 Пат. СА 2042620 А1 МПК C03C17/23 Способ получения диоксида кремния P. Vilato, D. Bruneel, B. Testulat, J.–F. Oudard, J.–M. Grimal Saint–Gobain Glass France SAS; –№ СА002042620А; заявл. 16.05.1990; опубл. 15.05.1991.
- 31 Пат. 2634321 Российская Федерация МПК<sup>51</sup> C03В 20/00 Способ получения оптического кварцевого стекла / Д.М. Михайлов, Д.В. Мамонова; Акционерное общество «Научно–исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова» (АО "НИТИОМ ВНИЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»); №2005101273/03, заявл. 08.04.2016; опубл. 25.10.2017.
32. Пат. 2482058 С2 Российская Федерация МПК<sup>51</sup> В82В 6/00, C03В 8/02 Способ получения монокристаллического кварцевого стекла / Н.Н. Химич, А.В. Здравков, Л.А. Коптелова; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН); №2011117187/03, заявл. 21.04.2011; опубл. 25.05.2013, бюл. №14.
33. Христофоров, А.И. Нанокерамика: учеб. пособие в 3 ч. / А.И. Христофоров, Э.П. Сысоев, И.А. Христофорова. – Владимир: Изд–во Владим. гос. ун–та, Ч. 3. –2007. – 116 с.
34. Иванов, В.К. Функциональные наноматериалы на основе диоксидов церия и элементов подгруппы титана: синтез, исследование структуры и размерных эффектов: дисс. ... д–ра хим. наук: 02.00.21 / Иванов Владимир Константинович. – М., 2011. – 293 с.

35. Kopitsa, G.P. Effect of high intensity ultrasound on the mesostructure of hydrated zirconia / G.P. Kopitsa, A.E. Baranchikov, O.S. Ivanova, A.D. Yaprntsev, S.V. Grigoriev, P. Klaus Pranzas, V.K. Ivanov // *Journal of Physics: Conference Series*, –2012. –Vol.340.–P.012057–012057.
36. Ivanov, V.K. Evolution of Composition and Fractal Structure of Hydrous Zirconia Xerogels during Thermal Annealing / V.K. Ivanov, G.P. Kopitsa, A.E. Baranchikov, S.V. Grigor'ev, V.M. Haramus // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. –2010. –Vol.55. –№ 2. –P.155–161.
37. Turova, N.Ya. Hydrolysis of Metal Alkoxides and Synthesis of Simple Oxides by The Sol–Gel Method in book *The Chemistry of Metal Alkoxides* / N.Ya. Turova, E.P. Turevskaya, V.G. Kessler, M.I. Yanovskaya. –Springer, Boston. –2002. –P.107–125.
38. Wen, J. Polymer–Silica Nanocomposites in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* / J. Wen // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1nd Edition. –2001. –P.7610–7618.
39. Золь–гель технология микро– и нанокмполитов: учебное пособие / Под ред. О.А. Шиловой // Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. –СПб.: Изд. «Лань», –2013. –304 с.
40. Семченко, Г.Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики / Г.Д. Семченко. –Харьков: Гелиос, –2011. –240 с.
- 41 Depla, A. Sol–gel synthesis of micro– and mesoporous silica in strong mineral acid / A. Depla, C. Kirschhock, J. Martens // *Studies in Surface Science and Catalysis*. –Vol.175. –2010. –P.801–804.
42. Sakka, S. *Handbook of Sol–gel Science and Technology, Processing, Characterization and Applications* / S. Sakka. –Kluwer Academic Publishers: Boston, Dordrecht, London. –2005. –Vol.3. –P.1980.
43. Azolin, D.R. Effects of organic content and H<sub>2</sub>O/TEOS molar ratio on the porosity and pore size distribution of hybrid naphthaleneaminepropylsilica xerogel / D.R. Azolin, C.C. Moro, T.M.H. Costa, E.V. Benvenuti // *Journal of Non–Crystalline Solids*. –2004. –Vol.337. –P.201–206.
44. Фахльман, Б. Химия новых материалов: учебное пособие. пер. с англ.: научное издание / Б. Фахльман. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». –2011. –464 с.
45. Шилова, О.А. Наноразмерные пленки, получаемые из золь на основе тетраэтоксисилана, и их применение в планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров / О.А. Шилова // *Физика и химия стекла*. –2005. –Т.31. –№ 2. –С. 270–294.
46. Caracoche, M.C. Nanostructural study of sol–gel–derived zirconium oxides / M.C. Caracoche, P.C. Rivas, M.M. Cervera, R. Caruso, E. Benavídez, O.de Sanctis, S.R. Mintzer // *Journal of Materials Research*. –2003. –Vol.18. –№1. –P.208–215.

48. Shukla, S. Polymer Surfactant Incorporated Ceramic Oxide Nanoparticles / S.S. Shukla, S. Seal, R. Vij, S. Bandyopadhyay // *Reviews on Advanced Materials Science*. –2003. –Vol.4. –№1. – P.1–9.
47. Srdić, V. V. Comparison of nanosized zirconia synthesized by gas and liquid phase methods / V.V. Srdić, M. Winterer // *Journal of the European Ceramic Society*. –2006. –Vol.26. – №15. –P.3145–3151.
49. Ferino I. 4–Methylpentan–2–ol dehydration over zirconia catalysts prepared by sol–gel / I. Ferino, M.F. Casula, A. Corrias, M.G. Cutrufello, R. Monacia, G. Paschina // *Physical Chemistry Chemical Physics*. –2000. –№8. –P.1847–1854.
50. Арсланов, В.В. Толковый англо–русский словарь по нанотехнологии / В.В. Арсланов. –М.: Издательство ИФХЭ РАН. – 2009. –261 с.
51. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology / compiled by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata. – ICT Press. –2014. –1670 p.
52. Павлушкин, Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин. –М.: Стройиздат. –1983. –432 с.
53. Бальмаков, М.Д. Стеклообразное состояние вещества / М.Д. Бальмаков. –СПб.: ГУ. – 1996. –184 с.
54. Бутусов, М.М. Волоконная оптика в судовом приборостроении / М.М. Бутусов, С.Л. Галкин, В.С. Латинский, Ю.Ф. Тарасюк. –Л.: Судостроение. –1990. – 88 с.
55. Tammann, G. Glasses as supercooled liquids / G. Tammann // *Journal of the Society of Glass Technology*. –1925. –Vol.9. –P.166–185.
56. [https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc\\_colier/6380/СТЕКЛО](https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_colier/6380/СТЕКЛО) (дата обращения 06.10.2019)
57. Mackenzie, J. D. *Modern Aspects of the Vitreous State* / editor J. D. Mackenzie. – Butterworths, Co. Ltd. London. –1960. –Vol.I. –226 p.
58. Мазурин, О.В. Стеклование / О.В. Мазурин. –Л.: Наука. –1986. –156 с.
59. Болутенко, А.И. Представления о фазовом переходе расплав – твёрдое тело при стеклообразовании, модель стеклообразного состояния и некоторые её приложения / А.И. Болутенко // –Научные гипотезы. Физика стекла. –2011 (ресурс на <http://ngipoteza.narod.ru/glass1.htm> , дата обращения 06.10.2019)
60. [https://megabook.ru/article/Стекло\\_неорганическое](https://megabook.ru/article/Стекло_неорганическое) (дата обращения 5.09.2019)
61. Андреев, Н.С. Явления ликвации в стеклах / Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай–Кошиц, Г.П. Раскова, В.Н. Филипович. –Л.: Наука. –1974. –195с.
62. Фельц, А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М.: Мир. –1986. –558 с.

63. Богомолова, Л.Д. Процесс образования стекла по золь–гель технологии / Богомолова Л.Д., Павлушкина Т.К., Морозова И.В. // Стекло и керамика. –2006. –№8. –С.9–13.
64. Debsikdar, J.C. Transparent zirconia gel–monolith from zirconium alkoxide / J.C. Debsikdar // Journal of Non–Crystalline Solids. –1986. –Vol.86. –P.231–240.
- 65 Debsikdar, J.C. Thermal evolution of alkoxy–dertved “glass–like” transparent zirconia gel / J.C. Debsikdar // Journal of Non–Crystalline Solids. –1986. –Vol.87. –P.343–349.
66. Petkova, N. Preparation and optical properties of transparent zirconia sol–gel materials / N. Petkova, S. Dlugocz, S. Gutzov // Journal of Non–Crystalline Solids. –2011. –Vol.357. –P.1547–1551.
67. Randon, J. Synthesis of zirconia monoliths for chromatographic separations / J. Randon, S. Huguet, A. Piram, G. Puy, C. Demesmay, J.–L. Rocca // Journal of Chromatography A. –2006. – Vol.1109. –P.19–25.
68. Reisfeld, R. Rare earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in sol–gel glasses / R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Gaft, M. Pietraszkiewicz, O. Pietraszkiewicz, S. Bianketti // Optical Materials. –2003. –Vol.24. –P.1–13.
69. Hua, B. Refractive Index Adjustment of SiO<sub>2</sub> Gel Glass with Zirconium Oxychloride / B. Hua, G. Qian, M. Wang, K. Hirao // Journal of Sol–Gel Science and Technology. –2005. –Vol.33. – P.169–173.
70. Ehrhart, G. Structural and optical properties of –propoxide sol gel derived ZrO thin films / G. Ehrhart; B. Capoen; O. Robbe; P. Boy; S. Turrell, M. Bouazaoui // Thin Solid Films. –2006. – Vol.496. –P.227–233.
71. Sashchiuk, A. Optical and conductivity properties of PbS nanocrystals in amorphous zirconia sol–gel films / A. Sashchiuk, E. Lifshitz, R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Zelner, A. Willenz // Journal of Sol–Gel Science and Technology. –2002. –Vol.24. –P.31–38.
72. Reisfeld, R. Rare earths complexes in sol gel glasses / R. Reisfeld // Material Science. – 2002. –Vol.20. –P.5–18.
73. Brinker, C.J. Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer // –Academic Press. –1990. –912 p.
74. Суйковская, Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок / Н.В. Суйковская. –: Л.: Изд–во Химия. –1971. – 199 с.
75. Томильскайте, В.А. Нанесение покрытий на основе высокочистого диоксида кремния и органических растворителей / В.А. Томильскайте, Е.С. Файбисович, Н.С. Кузьмин // Сборник материалов IX всероссийской научно–технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385–летию со дня основания г.Красноярска [Электронный ресурс]. –Красноярск: Сибирский федеральный ун–т, 2013.



76. Шилова, О.А. Наноразмерные пленки, получаемые из золь на основе тетраэтоксисилана, и их применение в планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров / О.А. Шилова // *Физика и химия стекла*. –2005. –Т.31. –№ 2. –С.270–294.
77. Петрова, И.В. Разработка золь–гель технологии получения тонких наноструктурированных пленок для металлооксидных газовых сенсоров / И.В. Петрова, Д.Л. Коваленко, О.А. Шилова, Ю.З. Бубнов // *Перспективные материалы. Спец. выпуск: Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества*. –2011. –№ 11. –С.342–349.
78. Nie, Q. Sensitivity enhanced, stability improved ethanol gas sensor based on multi-wall carbon nanotubes functionalized with Pt–Pd nanoparticles / Q. Nie, W. Zhang, L. Wang, Z. Guo, C. Li, J. Yao, M. Li, D. Wu, L. Zhou // *Sensors and Actuators B: Chemical*. –2018. –Vol.270. –P.140–148.
79. Peng, Y. The hydrogen sensing properties of Pt–Pd/reduced graphene oxide-based sensor under different operating conditions / Y. Peng, J. Ye, L. Zheng, K. Zou // *RSC Advances*. –2016. –Vol.6. –P.24880–24888.
80. Jiao, J. A dopamine electrochemical sensor based on Pd–Pt alloy nanoparticles decorated polyoxometalate and multiwalled carbon nanotubes / J. Jiao, J. Zuo, H. Pang, L. Tan, T. Chen, H. Ma // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. –2018. –Vol.827. –P.103–111.
81. Shilova, O.A. Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS–derived thin films doped by inorganic and organic additives / O.A. Shilova // *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. –2013. –Vol.68. –№3. –P. 387–410.
82. Shilova, O.A. Processes of film–formation and crystallization in catalytically active ‘spin–on glass’ silica films containing Pt and Pd nanoparticles / O.A. Shilova, N.N. Gubanova, V.A. Matveev, A.G. Ivanova, M.Y. Arsentiev, K.E. Pugachev, E.M. Ivankova, I.Yu. Kruchinina // *Journal of Molecular Liquids*. –2019. –Vol.288. –С.110996.
83. Флинн, Г. Физика акустической кавитации в жидкостях // *Физическая акустика: под ред. У. Мезона*. –М.: Мир. –1967. –Т. Ч.Б. –С.7–138.
84. Neppiras, E.A. Acoustic cavitation / E.A. Neppiras // *Physics Reports*. –1980. –V.61. –№3. –P.159–251.
85. Маргулис, М.А. Сонолюминесценция / М.А. Маргулис // *Успехи физических наук*. –2000. –Vol.170. –P.263–287.
86. Jodłowski, P.J. Characterisation of well–adhered ZrO<sub>2</sub> layers produced on structured reactors using the sonochemical sol–gel method / P.J. Jodłowski, D.K. Chlebda, R.J. Jędrzejczyk, A. Dziejzicka, Ł. Kuterasiński, M. Sitarz // *Applied Surface Science*. –2018. –V.427. –Part A. –P.563–574.
87. Guel, M.L. Ultrasound–assisted sol–gel synthesis of ZrO<sub>2</sub> / M.L. Guel, L.D. Jiménez, D.A. C. Hernández // *Ultrasonics Sonochemistry*. –2017. –Vol.35. –Part A. –P.514–517.

88. Chaumont, D. Effect of ultrasound on the formation of  $ZrO_2$  sols and wet gels / D. Chaumont, A. Craievich, J. Zarzyckia // *Journal of Non-Crystalline Solids*. –1992. –V.147–148. – P.41–46.
89. Aghabeygi, S.  $ZnO/ZrO_2$  nanocomposite: Sonosynthesis, characterization and its application for wastewater treatment / S. Aghabeygi, M. Khademi-Shamami // *Ultrasonics Sonochemistry*. –2018. –V.41. –P.458–465.
90. Jabbarnezhad, P. Sonochemical synthesis of  $NiMo/Al_2O_3-ZrO_2$  nanocatalyst: Effect of sonication and zirconia loading on catalytic properties and performance in hydrodesulfurization reaction / P. Jabbarnezhad, M. Haghghi, P. Taghavinezhad // *Fuel Processing Technology*. –2014. – V.126. – P. 392–401.
91. Prasad, K. Synthesis of zirconium dioxide by ultrasound assisted precipitation: Effect of calcination temperature / K. Prasad, D.V. Pinjari, A.B. Pandit, S.T. Mhaske // *Ultrasonics Sonochemistry*. –2011. –V.18. –№5. –P.1128–1137.
92. Косенок, Я.А. Влияние ультразвуковой обработки на размер частиц в суспензиях на основе наноразмерного диоксида кремния / Я.А. Косенок, В.Е. Гайшун, О.И. Тюленкова, Т.А. Савицкая, И.М.Кимленко, Е.А. Шахно // *Проблемы физики, математики и техники*. –2015. – Т.25.–№ 4. –С.16–19.
93. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит. –2007. – 416 с.
94. McEvoy, T.M. Nanoscale conductivity mapping of hybrid nanoarchitectures: Ultrathin poly(o-phenylenediamine) on mesoporous manganese oxide ambigels / T.M. McEvoy, J.W. Long, T.J. Smith, K.J. Stevenson // *Langmuir*. –2006. –V.22. –№10. –P.4462–4466.
95. Тонкие пленки // *Химическая энциклопедия*. — М.: Большая Российская энциклопедия. –С. 607– 608.
96. Ильвес, В.Г. Свойства аморфного нанопорошка диоксида кремния, полученного импульсным электронным испарением / В.Г. Ильвес, М.Г. Зуев, С.Ю. Соковнин, А.М. Мурзакаев // *Физика твердого тела*. –2015. –Т.57. –В.12. –С.2439–2443.
97. Борило, Л.П. Синтез и физико химические закономерности формирования золь–гель методом тонкопленочных и дисперсных наноматериалов оксидных систем элементов III – V групп: дисс. ... д–ра хим. наук: 02.00.04, 02.00.01 / Борило Людмила Павловна. – Томск: ТГУ, 2003. – 220 с.
98. Петров, В.В. Наноразмерные оксидные материалы для сенсоров газов: монография / В.В. Петров, А.Н. Королев. –Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2008. – 153 с.
99. Пат. 2532428 Российская Федерация МПК<sup>51</sup> G01N27/12 Способ изготовления газового сенсора с наноструктурой и газовый сенсор на его основе / Аверин И.А., Карманов

А.А., Игошина С.Е., Максимов А.И., Мошников В.А., Пронин И.А.; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пензенский государственный университет» (ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет»); №2013133184/04, заявл. 16.07.2013; опубл. 10.11.2014, бюл. №31.

100. Абдурахманов, И.Э. Чувствительность полупроводникового сенсора на основе оксидов цинка и кобальта к воздействию метана [электрон. научн. журн.] / И.Э. Абдурахманов, Б.Д. Кабулов // *Universum: Технические науки*. –2016. –№ 8(29) –Режим доступа: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3562>

101. Бушлаева, Т.М. Платиновые металлы и их роль в современном обществе /Т.М. Бушлаева // *Соросовский образовательный журнал*. – 1999. – №11. – С. 45–49.

102. Жигачев, А.О. Керамические материалы на основе диоксида циркония / А.О. Жигачев, Ю.И. Головин, А.В. Умрихин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин, В.В. Родаев, Т.А. Дьячек; под общ. ред. Ю.И. Головина. –Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2018. – 358 с.

103. Abdalla, A.M. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review / A.M. Abdalla, S. Hossain, A.T. Azad, P.M.I. Petra, F. Begum, S.G. Eriksson, A.K. Azad // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. –2018. –V.82. –P.353–368.

104. Zizkovský, V. Potential employment of non–silica–based stationary phases in pharmaceutical analysis / V. Zizkovský, R. Kucera, J. Klimes // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. –2007. –Vol.44. –P.1048–1055.

105. Gaertner, C.A. Catalytic coupling of carboxylic acids by ketonization as a processing step in biomass conversion / C.A. Gaertner, J.C. Serrano–Ruiz, D.J. Braden, J.A. Dumesic // *Journal of Catalysis*. –2009. –Vol.266. –P.71–78.

106. Зимичев, А.М. Волокно диоксида циркония для высокотемпературного применения (обзор) / А.М. Зимичев, Е.П. Соловьева // *Авиационные материалы и технологии*. –2014. –№3. – С.55–61.

107. Hamadouche, M. Ceramics in orthopaedics / M. Hamadouche, L. Sedel // *The Bone & Joint Journal*. –Vol.82. –№8. –P.1095–1099.

108. Andreiotelli, M. Are ceramic implants a viable alternative to titanium implants? A systematic literature review / M. Andreiotelli, H.J. Wenz, R.J. Kohaln // *Clinical Oral Implants Research*. –2009. –Vol.20. –P.32–47.

109. Ворожцов, А.Б. Синтез дисперсных металлооксидных материалов. Книга 2. Плазмохимический метод получения оксидов титана и циркония / А.Б. Ворожцов, А.С. Жуков, Т.Д. Малиновская, В.И. Сачков; отв. ред. Т.Д. Малиновская. – Томск: Изд–во НТЛ, 2014. –168 с.

110. Зверев, В.А. Оптические материалы: учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов Часть 2. В.А. Зверев, Е.В. Кривоустова, Т.В. Точилина. –СПб: СПб НИУ ИТМО, 2013. – 248 с.
111. Пат. 5238625 United States МПК<sup>51</sup> C04B 35/48 Process for preparing zirconia sols and/or zirconia forms / С. Sakurai, М. Okuyama; заявитель и патентообладатель Colloid Research Institute; –№ 740774; заявл. 06.08.1991. опубл. 24.08.1993.
112. Пат. 1819858 Союз Советских Социалистических Республик МПК<sup>51</sup> C01 G25/02 Способ получения гидрозоля диоксида циркония / В.В. Назаров, Ш.Ю. Доу, Ю.Г. Фролов; Московский химико–технологический институт им. Д.И. Менделеева (МХТИ); –№4898909; заявл. 27.12.1990. опубл. 07.06.1993 Бюл. №21. 2 с.
113. Пат. 2330809 Российская Федерация МПК<sup>51</sup> C01B, G01N Способ получения диоксида кремния и индикаторная трубка / Е.И. Моросанова; Общество с ограниченной ответственностью «МедЭкоТест»; заявл. 18.07.2006. опубл. 10.08.2008. Бюл. 22.
114. Шилова, О.А. Состав, структура и морфология поверхности наноразмерных платиносодержащих пленок, получаемых из золь / О.А. Шилова, Н.Н. Губанова, В.А. Матвеев, В.Ю. Байрамуков, А.П. Кобзев // Физика и химия стекла. –2016. –Т.2. –№1. –С.112–122.
115. Mehrotra, R.C. Synthesis and reactions of metal alkoxides / R.C. Mehrotra // Journal of Non–Crystalline Solids. –1988. –Vol.100.–№1. –P.1–15.
116. Rubio, F. Effect of reaction parameters on the hydrolysis of zirconium propoxide. A study by infrared spectroscopy / F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo // Journal of Materials Science Letters. –1998. –Vol.17. –P.1839–1842.
117. Химич, Н.Н. Золь–гель синтез дисперсных наночастиц ZrO<sub>2</sub> / Н.Н. Химич, О.В. Семашко, Е.Н. Химич, М.Г. Воронков // Журнал прикладной химии. –2006. – Т.79. –В.3. – С.358–362.
118. Угай, Я.А. Неорганическая химия / Я.А. Угай. –М.: Высшая школа. –1997. – 527 с.
119. Ward, D.A. One–step synthesis and characterization of zirconia–sulfate aerogels as solid superacids / D.A. Ward, E.I. Ko // Journal of Catalysis. –1994. –Vol.150. –P.18–33.
120. Hamouda, L.B. Control preparation of sulfated zirconia by sol–gel process: impact on catalytic performances during n–hexane isomerization / L.B. Hamouda, A. Ghorbel // Journal of Sol–Gel Science and Technology. –2000. –Vol.19. –P.413–416.
121. Sashchiuk, A. Optical and conductivity properties of PbS nanocrystals in amorphous zirconia sol–gel films / A. Sashchiuk, E. Lifshitz, R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Zelner, A. Willenz // Journal of Sol–Gel Science and Technology. –2002. –Vol.24. –P.31–38.
122. Smit, P.M. The hydrolysis of zirconium n–propoxide – Part 1. / P.M. Smit, A. van Zyl, A.I. Kingon // Reaction kinetics Materials Chemistry and Physics. –1987. –V.17, Is.6., –P.507–519.

123. Miller, J.B. The Role of Prehydrolysis in the Preparation of Zirconia—Silica Aerogels: Chapter 2 / J.B. Miller, E.I. Ko // *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthetic Methods*. –Academic Press. –1996. –P.21–41.
124. Singh, S. Electrospun ZrO<sub>2</sub> fibers obtained from polyvinyl alcohol/zirconium n-propoxide composite fibers processed through halide free sol–gel route using acetic acid as a stabilizer / S. Singh, V. Singh, M. Vijayakumar, V.V. Prasad // *Materials Letters*. –2014. –Vol.115. –P.64–67.
125. Ajzenberg, N. What's new in industrial polymerization with supercritical solvents? A Short Review / N. Ajzenberg, F. Trabelsi, F. Recasens // *Chemical Engineering & Technology*. –2000. –Vol.23, №10. –P.829 – 839.
126. Tsukahara, T. NMR studies on effects of temperature, pressure and fluorination on structures and dynamics of alcohols in liquid and supercritical states / T. Tsukahara, M. Harada, H. Tomiyasu, Y. Ikeda // *The Journal of Physical Chemistry A*. –2008. –Vol.1, №2. –P.9657–9664.
127. Smallwood, I.M. Diethyl ether: Handbook of Organic Solvent Properties / I.M. Smallwood // Butterworth–Heinemann. –1996, –306 p.
128. Han, K. Measurement of critical temperatures and critical pressures for binary mixtures of methyl tert-butyl ether (MTBE) + alcohol and MTBE + alkane / K. Han, S. Xia, P. Ma, F. Yan, T. Liu // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. –2013. –Vol.62. –P.111–117.
129. Chester, T.L. Estimation of pressure–temperature critical loci of CO<sub>2</sub> binary mixtures with methyl–tert–butyl ether, ethyl acetate, methyl–ethyl ketone, dioxane and decane / T.L. Chester, B.S. Haynes // *The Journal of Supercritical Fluids*. –1997. –Vol.11. –P.15–20.
130. Mitchell, D.R.G. DiffTools: Electron Diffraction Software Tools for Digital Micrograph / D.R.G. Mitchell // *Microscopy Research and Technique*. –2008. –Vol.71. –P.588–593.
131. <http://www.icdd.com> (дата обращения 05.09.2019)
132. Taylor, A. On the determination of lattice parameters by the Debye–Scherrer method / A. Taylor, H. Sinclair // *Proceedings of the Physical Society*. –1945. –Vol.57. –P. 126–135.
133. Иверонова, В. И. Теория рассеяния рентгеновских лучей : учеб. пособие для физ. спец. Вузов / В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич // –М.: Изд–во МГУ. –1978. –277 с.
134. Toraya, H. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic–Tetragonal ZrO<sub>2</sub> System by X–Ray Diffraction / H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya // *Journal of the American Ceramic Society*. –1984. –Vol.67. –P.119–121.
135. <http://www.sspectra.com/sopra.html> (дата обращения 05.09.2019)
136. Fujiwara, H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications / H. Fujiwara // – John Wiley & Sons, Ltd. –2007. –363 p.

137. Radulescu, A. KWS-3: The New (Very) Small-Angle Neutron Scattering Instrument Based on Focusing-Mirror Optics / A. Radulescu, E. Kentzinger, J. Stellbrink et al. // *Neutron News*. – 2005. –Vol.16. –P. 18–21.
138. Goerigk, G. Comprehensive upgrade of the high-resolution small-angle neutron scattering instrument KWS-3 at FRM II / G. Goerigk, Z. Varga // *Journal of Applied Crystallography*. –2011. – Vol. 44. –P.337–342.
139. Wignall, G.D. Absolute calibration of small-angle neutron scattering data / G.D. Wignall, F.S. Bates // *Journal of Applied Crystallography*. –1987. –Vol.20. –P.28–40.
140. <http://iffwww.iff.kfa-juelich.de/~pipich/dokuwiki/doku.php/qtikws> (дата обращения 05.09.2019)
141. Schmatz, W. Neutron small-angle scattering: experimental techniques and applications W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel // *Journal of Applied Crystallography*. –1974. –Vol.7. –P. 96–116.
142. Heavens, O.S. Optical Properties of Thin Films / O.S. Heavens // –London: Butterworth. – 1955. –261 p.
143. Смирнова, Т.Н. Сборка и тестирование топливного элемента с протонпроводящей полимерной мембраной / учебно-методическое пособие Т.Н.Смирнова, А.В. Дунаев, С.Н. Саввин, Н.В. Лысков; под.ред.к.х.н. Ю.А.Добровольскогою – М.: МГУ, 2006. –25 с.
144. Баранчиков, А.Е. Сонохимический синтез неорганических материалов / А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков // *Успехи химии*. –2007. –Т.76. –№ 2. –С.147–168.
145. Баранчиков, А.Е. Ультразвуковая обработка как способ изменения структуры аморфных материалов, получаемых золь-гель методом / А.Е. Баранчиков, Г.П. Копица, В.К. Иванов // *Химическая технология*. –2018. –Vol.19. – N. 3. –P.608 – 614.
146. Ivanov, V.K. Mesosstructure, fractal properties and thermal decomposition of hydrous zirconia and hafnia / V.K. Ivanov, G.P. Kopitsa, A.Ye. Baranchikov, M. Sharp, K. Pranzas, S.V. Grigoriev // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. –2009. –Vol.54. –P.2091–2106.
147. Копица, Г.П. Мезоструктура ксерогелей гидратированного диоксида циркония / Г.П. Копица, В.К. Иванов, С.В. Григорьев, П.Е. Мескин, О.С. Полежаева, В.М. Гарамус // *Письма в ЖЭТФ*. –2007. –Vol.85.– №2. –P.132–136.
148. Рахимов, В.И. Кинетика начальных стадий золь-гель процесса. II. Распределение кремнезема по молекулярным формам / В.И. Рахимов, О.В. Рахимова, М.П. Семов // *Физика и химия стекла*. –2008. –Т.34. –№ 2. –С. 207–214.
149. Gubanova, N.N. Combined SANS and SAXS study of the action of ultrasound on the structure of amorphous zirconia gels / N.N. Gubanova, A.Ye. Baranchikov, G.P. Kopitsa, L. Almásy,

B. Angelov, A.D. Yaprntsev, L. Rosta, V.K. Ivanov // *Ultrasonics Sonochemistry*. –2015. –Vol.24. –P.230–237.

150. Guo, G.Y. Thermal, spectroscopic and X-ray diffractonal analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values / G.Y. Guo, Y.L. Chen, W.J. Ying // *Materials Chemistry and Physics*. –2004. –Vol.84. –P.308–314.

151. Сухарев, Ю.И. Термические превращения структурированных гелей оксигидрата циркония / Ю.И. Сухарев, И.В. Антоненко // *Известия Челябинского научного центра*. –2002. –В.4. –№17. –С.131–136.

152. Bagchi, B. A simple sol-gel approach to synthesize nanocrystalline 8 mol% yttria stabilized zirconia from metal-chelate precursors: Microstructural evolution and conductivity studies / B. Bagchi, R.N. Basu // *Journal of Alloys and Compounds*. –2015. –Vol.647. –P.620–626.

153. Bale, H.D. Small-angle X-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties / H.D. Bale, P.W. Schmidt // *Physical Review Letters*. –1984. –Vol.53. –P.596–599.

154. Губанова, Н.Н. Структура пористых стекол на основе диоксида циркония / Губанова Н.Н., Копица Г.П., Ездакова К.В., Баранчиков А.Е., Angelov B., Feoktystov A., Pipich M., Rychtin V., Иванов В.К. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. –2014. –№10. –С.9–18.

155. Southon, P.D. Formation and Characterization of an Aqueous Zirconium Hydroxide Colloid / P.D. Southon, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, B. Ben-Nissan // *Chemistry of Materials*. –2002. –Vol.14. –P.4313–4319.

156. Oh, C. The effect of overlap between monomers on the determination of fractal cluster morphology / C. Oh, C.M. Sorensen // *Journal of Colloid and Interface Science*. –1997. –Vol.193. –P.17–25.

157. Schmidt, P.W. Small Angle X-Ray scattering From the Surfaces of Reversed Phase Silicas: Power-Law Scattering Exponents of Magnitudes Greater than Four / P.W. Schmidt, D. Avnir, D. Levy et al. // *The Journal of Chemical Physics*. –1991. –Vol. 94. –P.1474–1479.

158. Teixeira, J. On Growth and Form – Fractal and Non-Fractal Pattern in Physics / Ed. by Stanley H.E. and Ostrovsky N. // Boston: Martinus Nijloff Publ. –1986. –145 p.

159. Ahmed, I. Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol / A.I. Ahmed, S.A. El-Hakam, S.E. Samra, A.A. EL-Khouly, A.S. Khder // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. –2008. –Vol.317. –P.62–70.

160. Qi, X.-H. Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural / X.-H. Qi, M. Watanabe, T.M. Aida, R.L. Smith // *Catalysis Communications*. –2009. –Vol.10. –P.1771–1775.

161. Srinivasan, R. Sulfated zirconia catalysts: characterization by TGA/DTA/Mass spectrometry / R. Srinivasan, R. Keogh, D. Milburn, B. Davis // *Journal of Catalysis*. –1995. –Vol.153. –P.123–130.
162. Breitung, C. Structure–activity relationships for sulfated zirconias — comparison of mesoporous samples based on organic precursors / C. Breitung, A. Garsuch, H. Papp // *Applied Catalysis A: General*. –2005. –Vol.296. –P.148–156.
163. Zhao, J. Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n–propoxide – diglycol system / J. Zhao, W. Fan, D. Wu, Y. Sun // *Journal of Non–Crystalline Solids*. –2000. –Vol.261. –P.15–20.
164. van der Donk, G.J.W. Microporous and mesoporous 8YSZ materials derived from polymeric acetylacetonate–modified precursors for inorganic membrane applications / G.J.W. van der Donk, J.M. Serra, W.A. Meulenbergh // *Journal of Non–Crystalline Solids*. –2008. –Vol.354. –P. 3723–3731.
165. Голубков, В.В. Проблема неоднородного строения стекол / В.В. Голубков // *Физика и химия стекла*. –1998. –Т.24. –№3. –С.289–304.
166. Голубков, В.В. О структуре среднего порядка в стеклообразном  $\text{SiO}_2$  / В.В. Голубков, П.А. Онущенко // *Физика и химия стекла*. –2012. –Т.38. –№6. –С.797–801.
167. Канажевский, В.В. Сравнение строения комплексов соединений циркония в растворах со строением наночастиц сульфатированного оксида циркония: дис. ... канд. физ.–мат. наук: 01.04.17 / Канажевский Владислав Вацлавович. –Новосибирск. –2006. –с.129.
168. Mondal, A. Synthesis and Room Temperature Photoluminescence of Mesoporous Zirconia with a Tetragonal Nanocrystalline Framework // A. Mondal, P. Zachariah, B.B. Nayak, J. Nayak // *Journal of the American Ceramic Society*. –2010. –Vol.93. –P.387–392.
169. Peter D. EXAFS Study of Zirconium Alkoxides as Precursors in the Sol–Gel Process: II. The Influence of the Chemical Modification / D. Peter, T.S. Ertel, H. Bertagnolli // *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. –1995. –Vol.5. –P.5–14.
170. Chadwick, A.V. Solid–State NMR and X–ray Studies of the Structural Evolution of Nanocrystalline Zirconia / A.V. Chadwick, G. Mountjoy, V.M. Nield, I.J. F. Poplett, M.E. Smith, J.H. Strange, M.G. Tucker // *Chemistry of Materials*. –2001. –Vol.13. –P.1219–1229.
171. Qi, Z. An EXAFS study of the nanocrystalline transformation of  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  (5%) / Z. Qi, C. Shi, Y. Wei, Z. Wang, T. Liu, T. Hu, Z. Zhao, F. Li. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. –2001. –Vol.13. –P.11503–11509.
172. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. – Т.4. –С.149. – 704 с.



173. Геворкян, Р.Г. Курс физики. / под ред. Баширова Ф.И. // М.: Высшая школа. –1978. –656 с.
174. Soo, M.T. Design of hierarchically meso–macroporous tetragonal ZrO<sub>2</sub> thin films with tunable thickness by spin–coating via sol–gel template route / M.T. Soo, G. Kawamura, H. Mut, A. Matsuda, Z. Lockman, K.Y. Cheong // *Microporous and Mesoporous Materials*. –2013. –Vol.167. – P.198–206.
175. Soo, M.T Elaboration and characterization of sol–gel derived ZrO<sub>2</sub> thin films treated with hot water / Soo M.T., Prastomo N, Matsuda A, Kawamura G , Muto H., Fauzi A. Noor M., Lockman Z., Cheong K.Y. // *Applied Surface Science*. –2012. –Vol.258. –P.5250–5258.
176. Peuchert, U. Transparent cubic–ZrO<sub>2</sub> ceramics for application as optical lenses / U. Peuchert, Y. Okano, Y. Menke, S. Reichel, A. Ikesue // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. –Vol.29. –P.283–291.
177. Горшков, О.Н. Оптические и электронные свойства стабилизированного диоксида циркония с металлическими нанокристаллами // учебно–методическое пособие/ Горшков О.Н., Касаткин А.П. –Нижний Новгород: НГУ. –2010. –41 с.
178. <http://www.elan-optics.com/rus/39.html> (дата обращения 05.09.2019)
179. Bruggeman, D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen / D.A.G. Bruggeman // *Annalen der Physik*. –1935. –Vol.416. –P.665–679.
180. Niklasson, G.A. Effective medium model for the optical properties of inhomogeneous materials / G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, O. Hunderi // *Applied Optics*. –1981. –Vol. –P.26–30.
181. <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database/ZrO2/Zirconium-Dioxide>
182. French, R.H. Experimental anti theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO<sub>2</sub> / R. H. French, S. J. Glass, and F. S. Ohuchi // *Physical Review B*. –1994. –Vol.49. –P. 5133–5142.
183. Wood, D.L. Refractive index of cubic zirconia stabilized with yttria // D.L. Wood, K. Nassau // *Applied Optics*. 1982. –Vol.21. –No. 16. –P.2978–2981.
184. Борисенко, Н.В. Золь–гель синтез и оптические свойства кварцевых стекол, легированных переходными металлами / Н.В. Борисенко, Е.К. Фролова, Л.И. Борисенко, И.Я. Сулим, М.В. Галабурда, В.М. Богатырев // *Поверхность*. –2013. –Вып. 5. –С. 74–181.
185. ГОСТ 15130—86 Стекло кварцевое оптическое. –М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. –30 с.
186. Lermontov, S. Hexafluoroisopropyl alcohol as a new solvent for aerogels preparation / Lermontov, S., Malkova, A., Yurkova, L., Straumal, E., Gubanov, N., Baranchikov, A., Smirnov, M., Tarasov, V., Buznik, V., Ivanov, V. // *Journal of Supercritical Fluids*. 2014. –V.89. –P.28–32.

187. Lermontov, S.A. Diethyl and methyl-tert-butyl ethers as new solvents for aerogels preparation / Lermontov S.A., Malkova A.N., Yurkova L.L., Straumal E.A., Gubanova N.N., Baranchikov A.Ye., Ivanov V.K. // *Materials Letters*. 2014. P.116–119.
188. Wu, Y. Review of  $\text{SO}_2^{-4}/\text{MxO}$  y solid superacid catalysts / Y. Wu, S. Liao // *Frontiers of Chemical Engineering in China*. –2009. –Vol.3. –P. 330–336.
189. Ivanov, V.K. pH control of the structure, composition and catalytic activity of sulfated zirconia / Ivanov V.K., Baranchikov A., Kopitsa G.P., Lermontov S., Yurkova L.L., Gubanova N.N., Ivanova O.S., Lermontov A.S., Rumyantseva M.N., Pranzas K., Sharp M. // *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. –V.198. P.496–505.
190. Ivanov, V.K. Crystallization of hydrous zirconia and hafnia during hydrothermal treatment / V.K. Ivanov, A.E. Baranchikov, Y.D. Tret'yakov // *Russian J. Inorganic Chemistry*. –2010. –Vol.55. –P.665–669.
191. Шилова, О.А. Состав, структура и морфология поверхности наноразмерных платиносодержащих пленок, получаемых из золь / Шилова О.А., Губанова Н.Н., Матвеев В.А., Байрамуков В.Ю., Кобзев А.П. // *Физика и химия стекла*. 2016. №1. С.112–122.
192. Шилова, О.А. Свойства пленок, получаемых из растворов на основе тетраэтоксисилана, в зависимости от технологических аспектов их формирования / О.А. Шилова, Л.Ф. Чепик, Ю.З. Бубнов // *Журнал Прикладной Химии*. –1995. –Т.68. –№10. –С.1608–1612.
193. Канунникова, О.М. Особенности строения золь–гель силикатных пленок, легированных Mn и Pt / О.М. Канунникова, С.С. Михайлова, А.Е. Муравьев, О.Ю. Гончаров, О.А. Шилова, Ю.З. Бубнов // *Физика и химия стекла*. –2006. –Т.32. –№ 2. –С.316–325.
194. Канунникова, О.М. Влияние режимов получения на состав и строение золь–гель силикатных пленок, легированных платиной / О.М. Канунникова, А.Е. Муравьев, С.С. Михайлова, О.А. Шилова, Ю.З. Бубнов // *Химическая физика и мезоскопия*. –2006. –№4. –С.421–440.
195. Schneider, C.A. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis / C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri // *Nature Methods*. –2012. –Vol.9. –P.671–675.
196. Шилова, О.А. Состав и структура тонких композиционных платиносодержащих пленок, полученных из кремнезоль / Шилова О.А., Губанова Н.Н., Иванова А.Г., Арсентьев М.Ю., Уклеев В.А. // *Журнал неорганической химии*. 2017. Т.62. №5. С.650–657.
197. Гинзбург, С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская и др. –М.: Наука, 1972. –614 с.

198. Справочник химика Т.2: Основные свойства неорганических и органических соединений / под ред. Б.П. Никольского О.Н. Григорова, М.Е. Позина и др. –Л.: Химия. –1964. –Т.2. –1168 с.
199. Справочник химика т.5: Сырье и продукты промышленности неорганических веществ, процессы и аппараты, коррозия, гальванотехника, химические источники тока / под ред. Б.П. Никольского. О.Н. Григорова, М.Е. Позина и др. –Л.: Химия. –1966. –Т.5. – 976 с.
200. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг; пер. с англ., 2-е изд. –М.: Мир, 1984. –306 с.
201. Tang, Z. A simple solution–phase reduction method for the synthesis of shape–controlled platinum nanoparticles / Z. Tang, D. Geng, G. Lu // *Materials Letters*. –2005. –V.59. –P.1567–1570.
202. Liu, H. Synthesis of spherical–like Pt–MCM–41 meso–materials with high catalytic performance for hydrogenation of nitrobenzene / H. Liu, G. Lu, Guo Y. Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo // *Journal of Colloid and Interface Science*. –2010. –V.346. –P.486–493.
203. Song, H.M. Investigating Unexpected Magnetism of Mesoporous Silica–Supported Pd and PdO Nanoparticles / H.M. Song, J.I. Zink, N.M. Khashab // *Chemistry of Materials*. –2015. –Vol.27. –P.29–36.
204. Ranjbar, M. Palladium nanoparticle deposition onto the WO<sub>3</sub> surface through hydrogen reduction of PdCl<sub>2</sub>: Characterization and gasochromic properties / M. Ranjbar, S. Fardindoost, S.M. Mahdavi, A. Irajizad, N. Tahmasebi G. // *Solar Energy Mater & Solar Cell*. –2011. –Vol.95. –P.2335–2340.
205. Waser, J. The structure of PdO / J. Waser, H.A. Levy, S.W. Peterson // *Acta Crystallographica*. –1953. –Vol.6. –P. 661–663.
206. Sakamoto, Y.J. Synthesis of platinum nanowires in organic – inorganic mesoporous silica templates by photoreduction: formation mechanism and isolation / Y.J. Sakamoto, A. Fukuoka, T. Higuchi, N. Shimomura, S. Inagaki, M. Ichikawa // *The Journal of Physical Chemistry B*, –2004. –Vol.108. –P.853–858.
207. Yashtulov, N.A. Synthesis and catalytic activity of platinum/porous silicon nanocomposites / N.A. Yashtulov, N.V. Kuleshov, V.O. Zenchenko, V.R. Flid // *Russian Chemical Bulletin, Int. Ed.* –2016. –Vol.65. –P.2369–2374.
208. Ghosh Chaudhuri, R. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications / R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria // *Chemical Reviews*. –2011. –Vol.112. –P.2373–2433.
209. Croy, J.R. Bimetallic Pt–Metal catalysts for the decomposition of methanol: Effect of secondary metal on the oxidation state, activity, and selectivity of Pt / J.R. Croy, S. Mostafa, L. Hickman, H. Heinrich, B.R. Cuenya // *Applied Catalysis A: General*. –2008. –Vol.350. –P.207–216.

210. Zhou, W.J. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells / W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Pouliianitis, S. Kontou, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. –2004. –Vol.131. –P.217–223.

211. Пищевицкий, Б.И. Кинетика реакций замещения лигандов / Б.И. Пищевицкий. – Новосибирск: Наука, 1974. –688 с.

212. Степанова, Л. Н. Исследование закономерностей закрепления анионных комплексов платины на основных носителях типа слоистых двойных гидроксидов: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Степанова Людмила Николаевна. –Омск., 2014. –22 с.

213. Lopez, T. Catalytic nanomedicine: A new field in antitumor treatment using supported platinum nanoparticles. In vitro DNA degradation and in vivo tests with C6 animal model on Wistar rats / T. Lopez, F. Figueras, J. Manjarrez, J. Bustos, M. Alvarez, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, A. Martínez-Ferre, E. Martínez // *European Journal of Medicinal Chemistry*. –2010. –Vol.45. –P.1982–1990.

214. Бельская, О.Б. Влияние содержания хлоридных комплексов Pt(IV) и Pd(II) на соотношение их ионообменно- и координационно- закрепленных форм на поверхности  $-Al_2O_3$  / Бельская О.Б., Маевская О.В., Арбузов А.Б., Киреева Т.В., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. // *Кинетика и катализ*. –2010. –V.51. –№1. –С.106–113.

215. Bozon-Verduraz, F. Chemical state and reactivity of supported palladium / F. Bozon-Verduraz, A. Omar, J. Escard, B. Pontvianne // *Journal of Catalysis*. –1978. –Vol.53. –P.126–134.

216. Boily, J.-F. Palladium (II) chloride complexation: Spectrophotometric investigation in aqueous solutions from 5 to 125°C and theoretical insight into Pd-Cl and Pd-OH<sub>2</sub> interactions / J.-F. Boily, T.M. Seward // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. –2005. –Vol.69. –P.3773–3789.

217. Biryukov, A.A. Composition and stability constants of chloro-complexes of palladium (II) / A.A. Biryukov, V.I. Shlenskaya // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. –1964. –Vol.9. –P.450–452.

218. Wojnicki, M. The mechanism of redox reaction between palladium (II) complex ions and potassium formate in acidic aqueous solution / M. Wojnicki, A. Podborska // *Archives of Metallurgy and Materials*. –2017. –Vol.62. –P.737–745.

219. Kettemann, F. Reliable palladium nanoparticle syntheses in aqueous solution: the importance of understanding precursor chemistry and growth mechanism / F. Kettemann, M. Wuthschick, G. Caputo, R. Kraehnert, N. Pinna, K. Rademann, J. Polte // *CrystEngComm*. –2015. –Vol.17. –P.1865–1870.

220. Litster, S. PEM fuel cell electrodes / S. Litster, G. McLean // *Journal of Power Sources*. –2004. –Vol.130. –P.61–76.

221. Grigoriev, S.A. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers / S.A. Grigoriev, P. Millet, V.N. Fateev // *Journal of Power Sources*. –2008. –Vol.177. –P.281–285.

222. Xu, Z. Effect of particle size on the activity and durability of the Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells / Z. Xu, H. Zhang, H. Zhong, Q. Lu, Y. Wang, D. Su, // *Applied Catalysis B: Environmental*. –2012. –Vol.111–112. –P.264–270.

Приложение 1. Результаты термического анализа образцов с одновременным анализом состава отходящих газов для ксерогелей Zr\_K\_2, Zr\_K\_5 и Zr\_K\_8 УЗ.

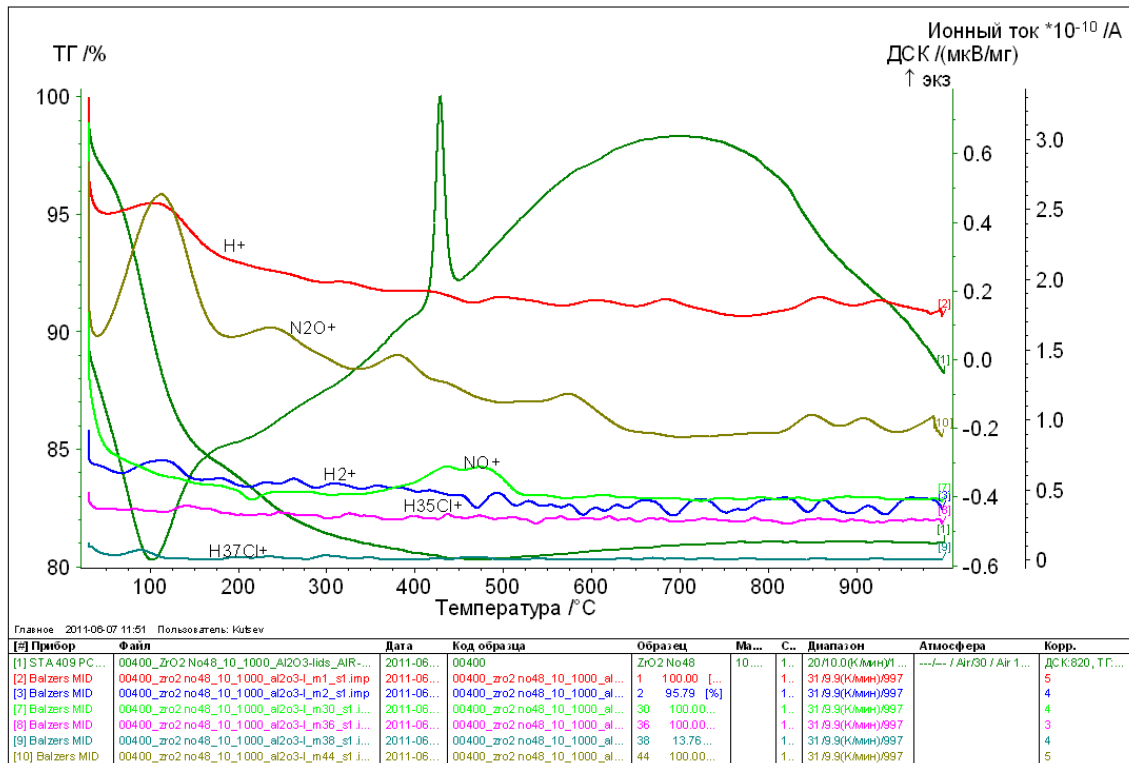
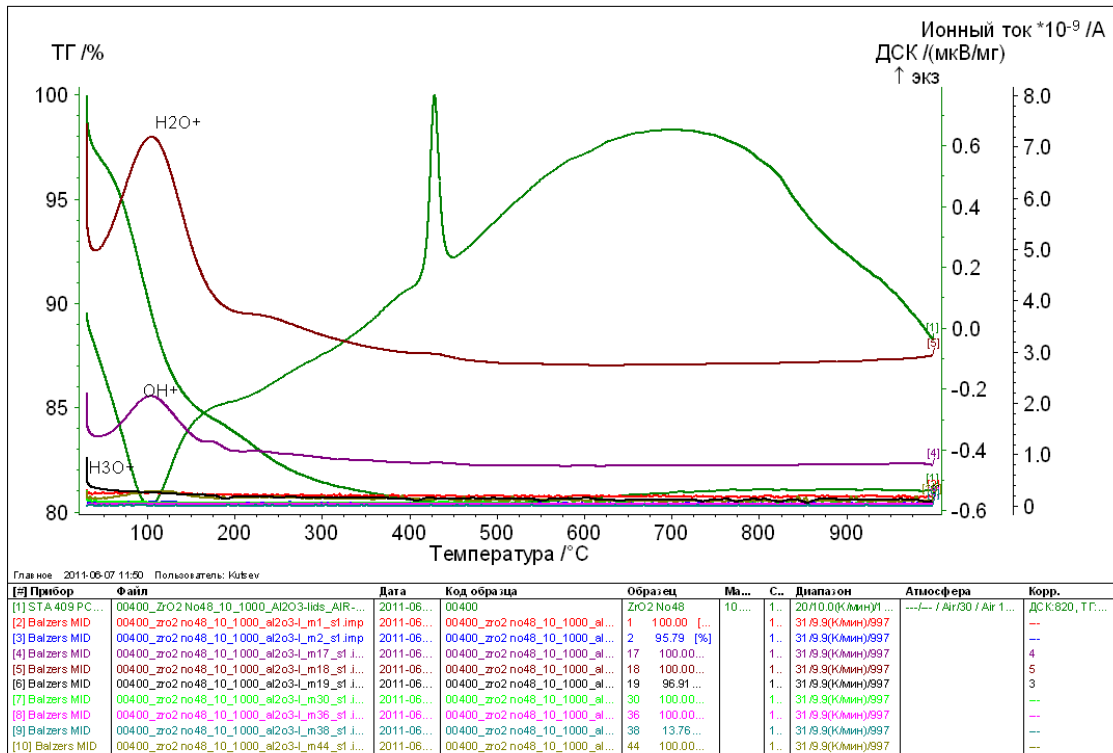


Рисунок 4.7. Данные масс-спектрометрического анализа газов, выделяющихся при термическом разложении образца Zr\_K\_2.

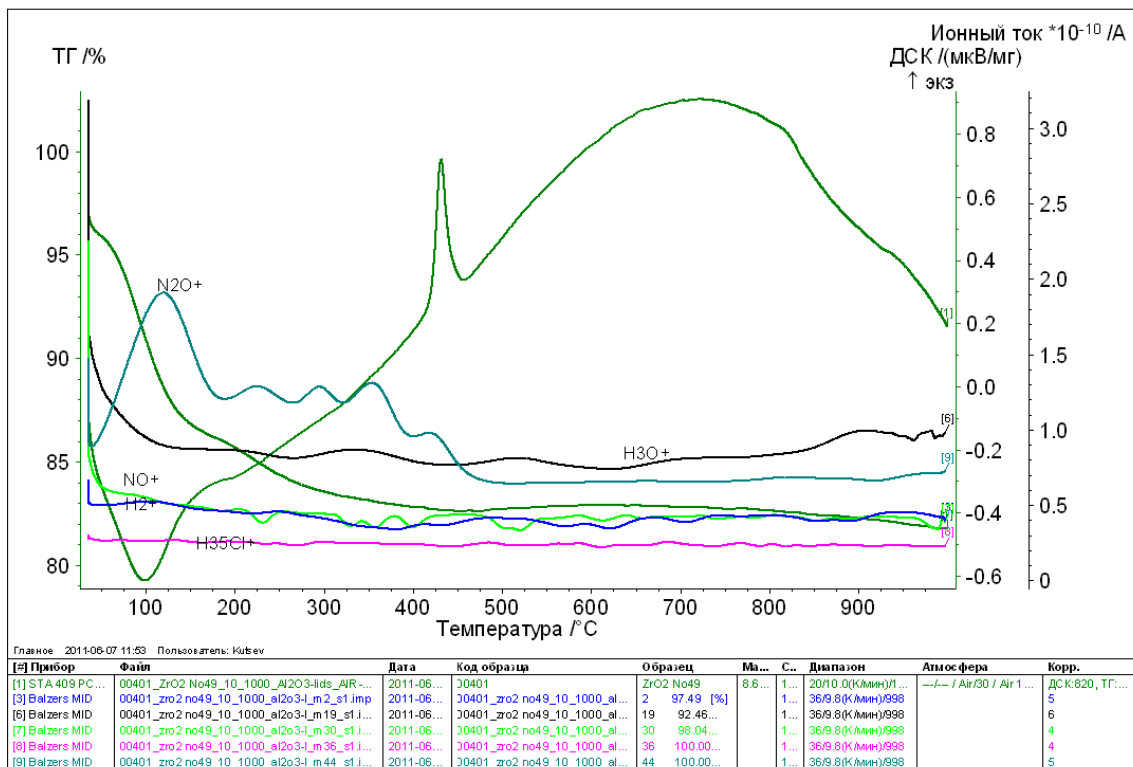
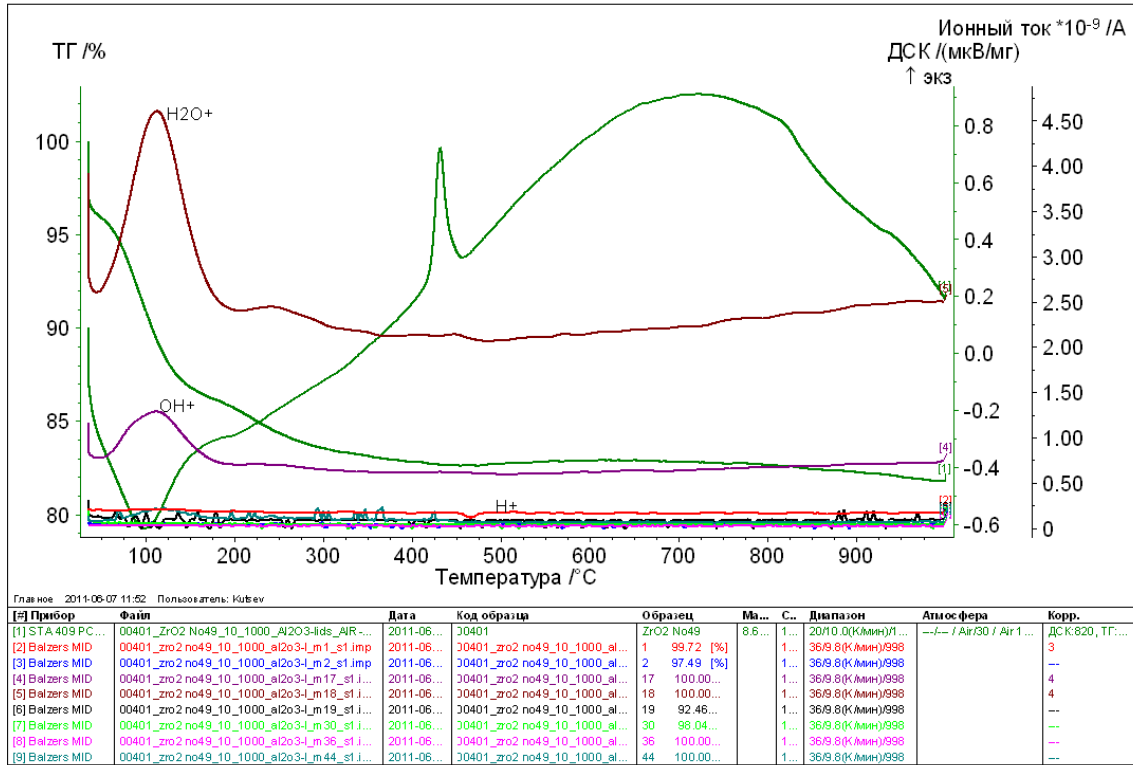


Рисунок 4.8. Данные масс-спектрометрического анализа газов, выделяющихся при термическом разложении образца Zr\_K\_5.

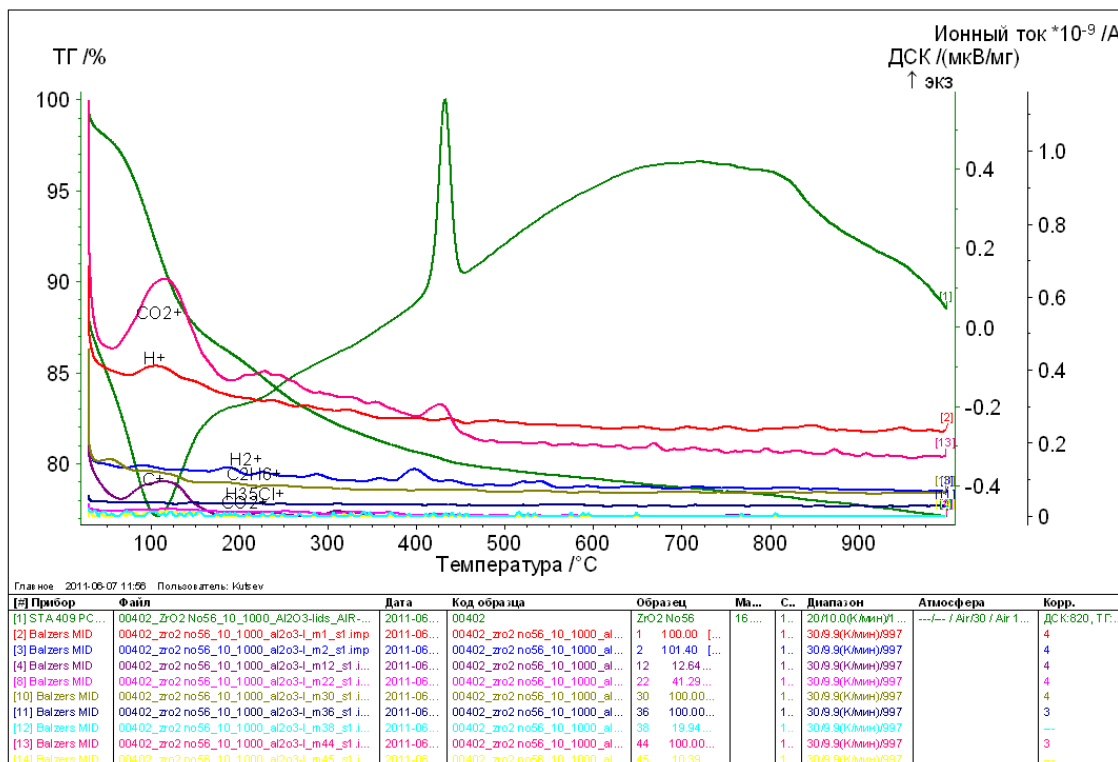
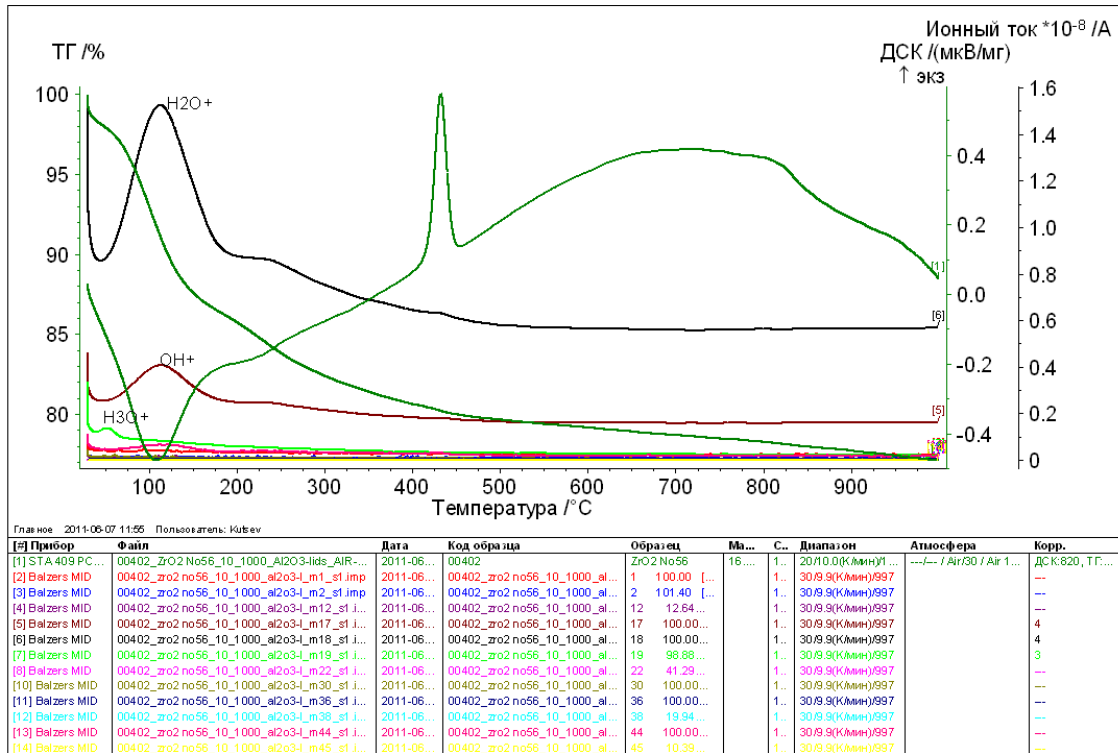
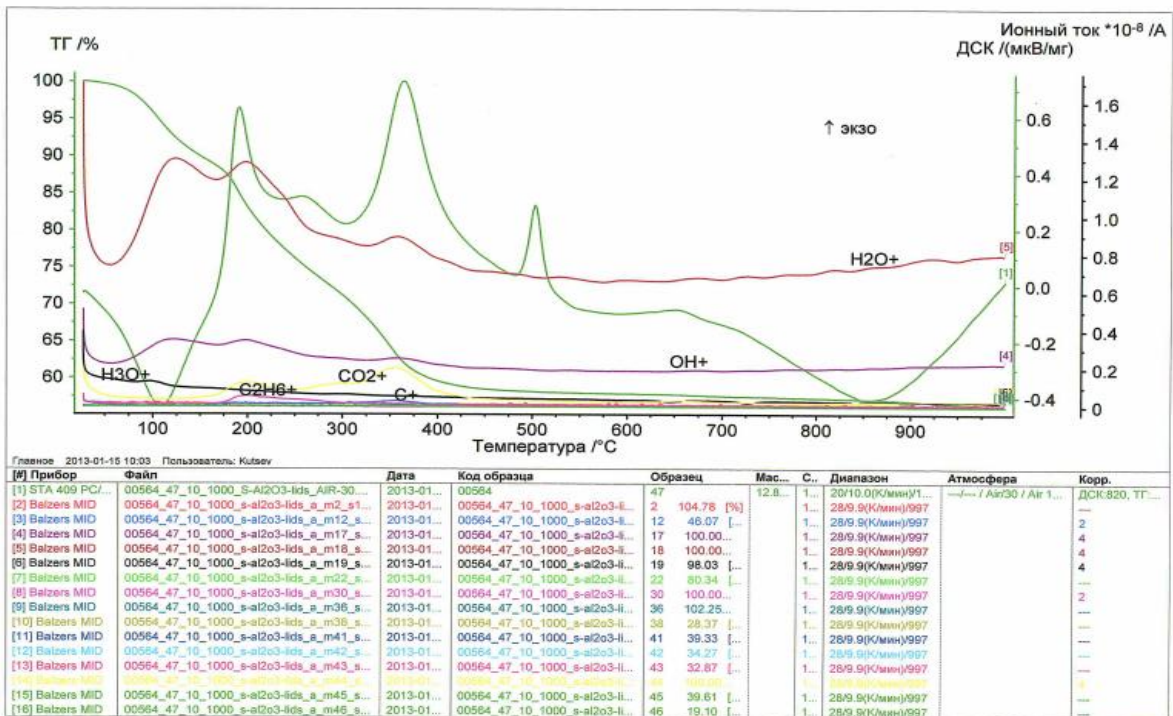
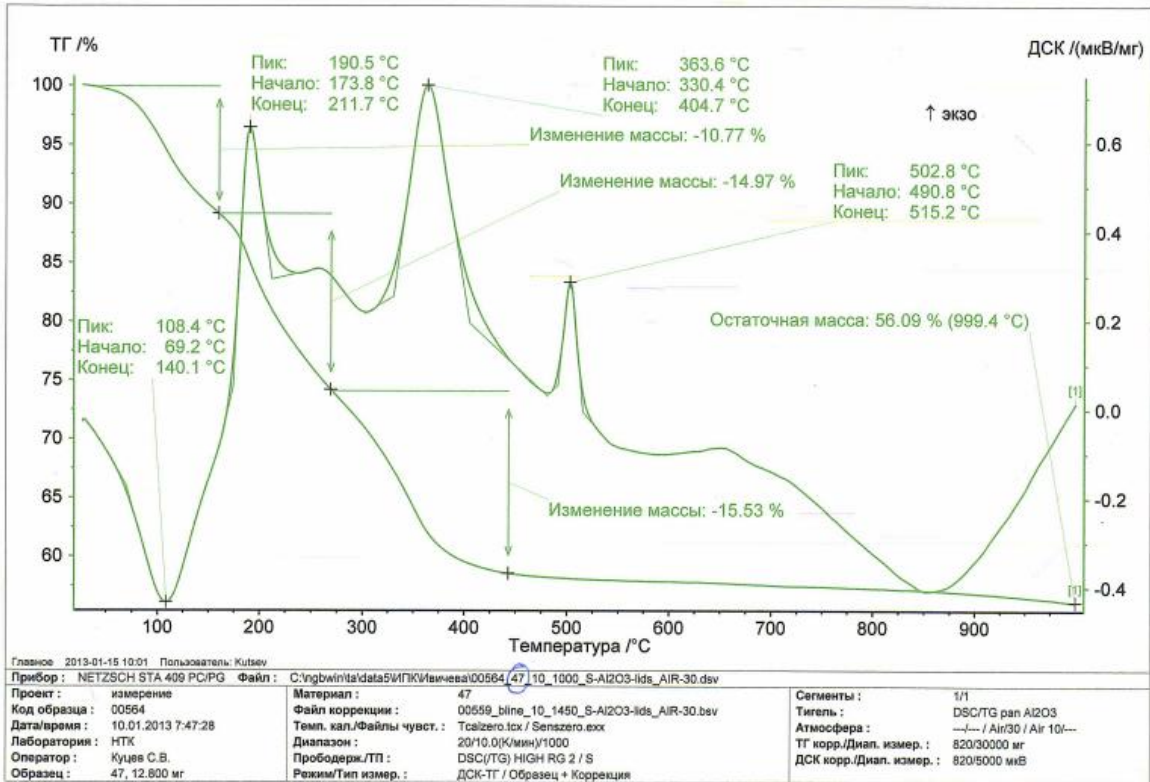


Рисунок 4.9. Данные масс-спектрометрического анализа газов, выделяющихся при термическом разложении образца Zr\_K\_8\_U3.



Приложение 2. Результаты термического анализа образца с одновременным анализом состава отходящих газов для «циркониевого стекла» Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H<sub>2</sub>O)-лед



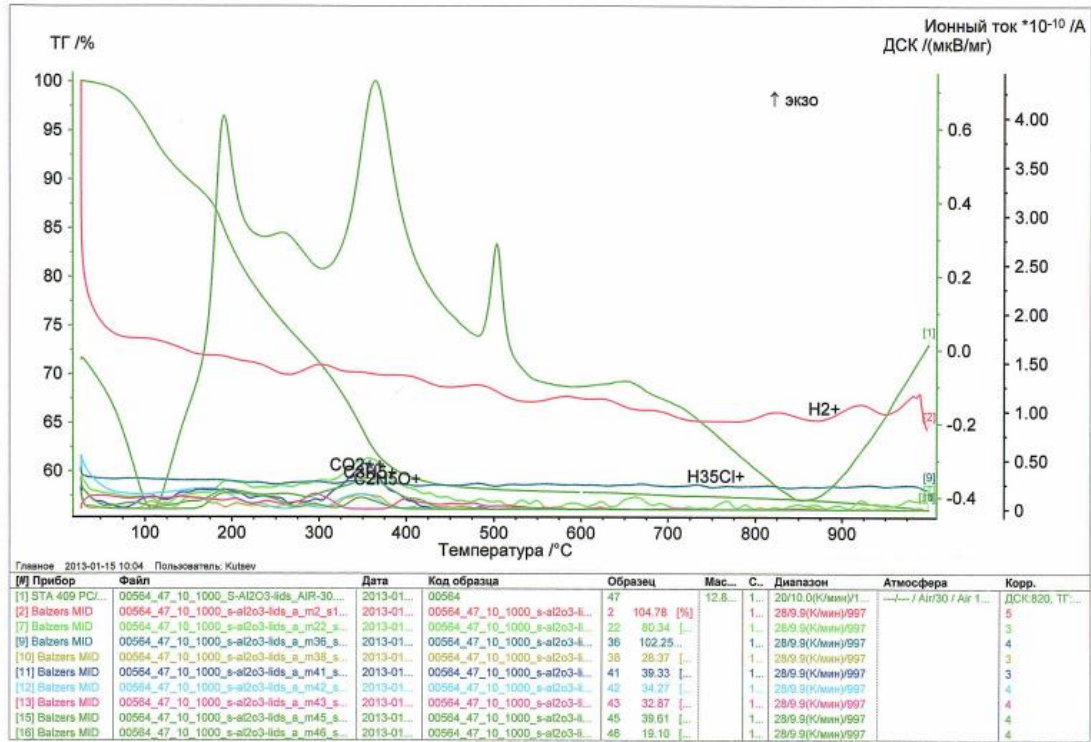


Рисунок 5.21. Данные масс-спектрометрического анализа газов, выделяющихся при термическом разложении образца Zr\_C\_N\_1V(iPrOH)-0,25V(H<sub>2</sub>O)-лед.