

УДК 546.831.4:546.284-31:661.728.7

## СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОРИСТЫХ БИНАРНЫХ ОКСИДОВ $ZrO_2 - SiO_2$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ХЛОРОКИСИ ЦИРКОНИЯ (IV) И ТЕТРАБУТОКСИЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© А.Б. Шишмаков, О.В. Корякова, Ю.В. Микушина\*, Л.А. Петров

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского  
отделения РАН, ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620990 (Россия),  
e-mail: Mikushina@ios.uran.ru*

Разработана методика синтеза пористых бинарных ксерогелей  $ZrO_2 - SiO_2$  с использованием в качестве прекурсоров циркония хлорокиси (IV), тетрабутоксидциркония и тетраэтоксидсилана. Гидролиз прекурсоров осуществляется в эксикаторе в атмосфере  $NH_3 + H_2O$  в стационарных условиях в отсутствие органических растворителей. Методика синтеза бинарного материала на основе циркония хлорокиси (IV) включает следующие стадии: пропитку пластин целлюлозы водными растворами циркония хлорокиси (IV); гидролиз соли в атмосфере  $NH_3 + H_2O$  с последующей сушкой целлюлозно-оксидного композита; пропитку композита тетраэтоксидсиланом; гидролиз тетраэтоксидсилана и стадию выжигания целлюлозной составляющей. В том случае, когда в качестве прекурсора выступает тетрабутоксидцирконий, пропитку целлюлозы осуществляют предварительно приготовленными смесями тетрабутоксидциркония и тетраэтоксидсилана. Разработанная методика позволяет получать ксерогели  $ZrO_2 - SiO_2$  с содержанием  $ZrO_2$  до 50 масс. %. Исследовано влияние прекурсоров  $ZrO_2$  на пористость и величину удельной поверхности бинарного материала. Определены условия, обеспечивающие в ксерогелях  $ZrO_2 - SiO_2$  формирование группировок  $Zr-O-Si$ .

*Ключевые слова:* диоксид циркония, диоксид кремния, целлюлоза, синтез, пропитка, гидролиз.

### Введение

Бинарные оксиды  $ZrO_2 - SiO_2$  представляют интерес в качестве селективных сорбентов, катализаторов и их носителей [1–7]. При развитии новых каталитических или сорбционных систем критическим является вопрос создания материала с высокой удельной поверхностью, пористостью и определенным фазовым составом. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по исследованию влияния условий синтеза  $ZrO_2 - SiO_2$  на их структурные и функциональные свойства [4, 8–13]. Среди множества методов синтеза золь-гель метод выгодно отличается обеспечением гомогенного распределения компонентов на атомном уровне. В развитие данного метода в работе проведен сравнительный анализ свойств ксерогеля  $ZrO_2 - SiO_2$ , полученного с использованием в качестве прекурсора хлорокиси циркония (IV), и бинарного ксерогеля, синтезированного из металлорганических соединений. С целью достижения равномерного распределения компонентов в бинарном материале в связи с различными скоростями гидролиза хлорокиси циркония (IV), тетрабутоксидциркония (ТБЦ) и тетраэтоксидсилана (ТЭОС), а также для уве-

---

*Шишмаков Андрей Борисович* – научный сотрудник,  
кандидат технических наук, e-mail: mikushina@ios.uran.ru  
*Корякова Ольга Васильевна* – научный сотрудник,  
кандидат химических наук, e-mail: ir@ios.uran.ru  
*Микушина Юлия Владимировна* – младший научный  
сотрудник, e-mail: mikushina@ios.uran.ru  
*Петров Лев Алексеевич* – ведущий научный сотрудник,  
доктор химических наук, e-mail: petrov@ios.uran.ru

личения пористости материала предложено гидролиз прекурсоров проводить в целлюлозе (ЦЛ). Пластичность целлюлозной массы позволяет формировать из нее изделия любой формы и плотности. Она обладает способностью равномерно пропитываться растворами солей и металлорганическими соединениями. Микроволокнистое строе-

\* Автор, с которым следует вести переписку.

ние и высокая пористость ЦЛ обеспечивают удержание прекурсоров в целлюлозной матрице. Способность хлорокси циркония (IV), ТБЦ и ТЭОС гидролизаться в водно-аммиачной атмосфере позволяет реализовать данный процесс в отсутствие растворителя [14, 15]. По окончании формирования бинарного оксида ЦЛ может быть легко удалена пиролизом и выжиганием с сохранением исходной формы матрицы.

Цель работы – осуществить синтез пористых бинарных ксерогелей с различным соотношением  $ZrO_2/SiO_2$  совместным гидролизом смеси хлорокси циркония (IV)/ТЭОС (первая серия) и ТБЦ/ТЭОС (вторая серия) в водно-аммиачной атмосфере, используя в качестве матрицы ЦЛ, и провести сравнительный анализ физико-химических свойств полученных материалов.

### **Экспериментальная часть**

Гидролиз прекурсоров осуществляли в эксикаторе объемом  $3000\text{ см}^3$ , содержащем стакан с 100 мл 30% водного раствора аммиака.

В качестве матрицы для нанесения прекурсоров в работе использовались пластины ЦЛ  $1 \times 1$  см толщиной 0,1 см Байкальского ЦБК (ТУ ОП 13-027 94 88-08-91).

Для синтеза образцов  $ZrO_2 - SiO_2$  (1–5) производили пропитку пластин ЦЛ до насыщения водными растворами  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  концентрации 420, 280, 190, 140, 100 г/л соответственно. Пластины ЦЛ –  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  высушивали при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  до стабильного веса, пропитывали до насыщения ТЭОС, помещали в эксикатор и выдерживали 48 ч при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Индивидуальный  $ZrO_2$  получали, пропитывая ЦЛ до насыщения водным раствором  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  концентрации 420 г/л. Пластины высушивали при  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , помещали в эксикатор и выдерживали 48 ч при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Синтез  $SiO_2$  проводили, пропитывая ЦЛ до насыщения ТЭОС. Затем ЦЛ – ТЭОС помещали в эксикатор и выдерживали 48 ч при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для синтеза оксидов  $ZrO_2 - SiO_2$  (вторая серия) с содержанием  $ZrO_2$  (масс. %): 50 (1\*), 40 (2\*), 30 (3\*), 20 (4\*), 10 (5\*) смешивали ТБЦ и ТЭОС так, чтобы в 10 мл смеси содержалось 5, 4, 3, 2 и 1 мл ТБЦ, соответственно. Полученными растворами пропитывали пластины ЦЛ до насыщения. Пластины ЦЛ – ТБЦ – ТЭОС выдерживали в эксикаторе в водно-аммиачной атмосфере при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 93 ч.

Синтез образца  $ZrO_2^*$  проводили, пропитывая ЦЛ до насыщения ТБЦ. Пластины выдерживали в эксикаторе при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 48 ч.

После выдержки в эксикаторе целлюлозно-неорганические композиты высушивали при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  до стабильного веса. Содержание  $SiO_2$  в композитах ЦЛ –  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - SiO_2$  (1–5) после сушки составило (масс. %) 18, 19, 20, 20, 21 соответственно, т.е. концентрация раствора соли циркония мало влияет на степень последующей пропитки пластин ЦЛ –  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - ТЭОС$ .

Пиролиз целлюлозной матрицы композитов осуществляли в реакторе, снабженном гидрозатвором, при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . По окончании газовой выделения через пластины продували воздух со скоростью  $0,075\text{ м}^3/\text{ч}$  до полного удаления углеродной составляющей.

Содержание диоксида циркония в образцах  $ZrO_2 - SiO_2$  (1–5) составило (масс. %) 49, 37, 31, 27, 19 соответственно.

Общую пористость по воде образцов определяли, выдерживая навеску образца 0,2 г в 10 мл воды в течение 30 мин.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum One» фирмы Perkin Elmer в диапазоне частот  $4000\text{--}370\text{ см}^{-1}$  в виде твердых порошков с использованием приставки диффузного отражения (DRA). Точность измерения частоты –  $0,1\text{ см}^{-1}$ . Отнесение полос выполнено на основании данных [16, 17]. Обработку и расчет интенсивностей спектров проводили с использованием специальных программ прикладного программного обеспечения спектрометра.

Микрофотографии образцов были сняты на электронном микроскопе GSM-5900LV.

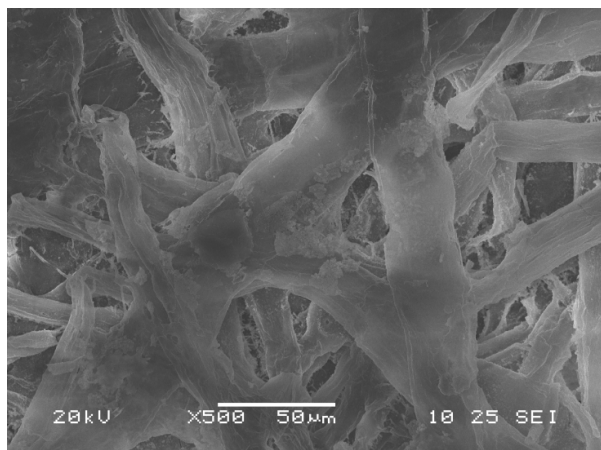
Удельную поверхность образцов ( $S_{уд}$ ) определяли методом тепловой десорбции азота на приборе SoftSorbi-II ver.1.0. Погрешность ее определения – не более  $\pm 5\%$ .

### **Обсуждение результатов**

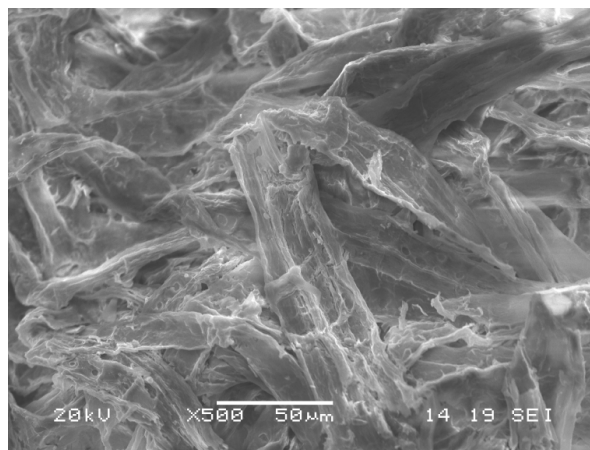
Образцы бинарных и индивидуальных оксидов после пиролиза целлюлозно-оксидных композитов и удаления карбонизированного материала представляют собой пористые пластины. Пластины  $SiO_2$  и  $ZrO_2 -$

$\text{SiO}_2$  (1–5) сохранили исходную форму и размеры, обладают достаточной механической прочностью, в то время как пластины  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2^*$  и (1\*–5\*) подверглись сильной деформации, и они являются очень хрупкими. Внутренняя структура образцов – трехмерная сетка, состоящая из переплетенных, жестко связанных между собой оксидных «волокон» с частично сохранившимися внутренними каналами, оставшимися после удаления ЦЛ (рис. 1, 2).

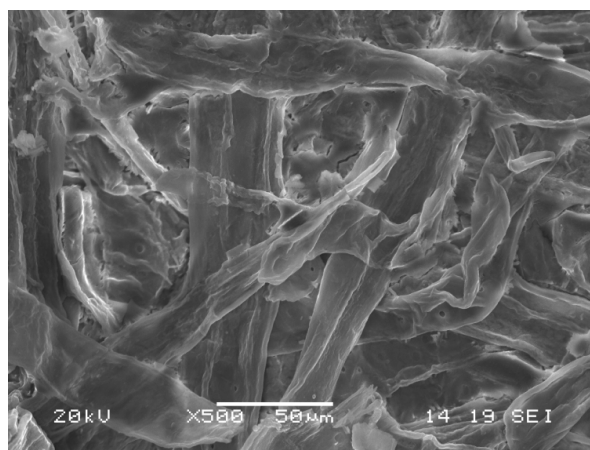
Обращает на себя внимание наличие в образце  $\text{ZrO}_2^*$  сферических образований диоксида циркония (рис. 2).



1



2



3

Рис. 1. Микрофотографии образцов:  
1 –  $\text{SiO}_2$ ; 2 –  $\text{ZrO}_2$ ; 3 –  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

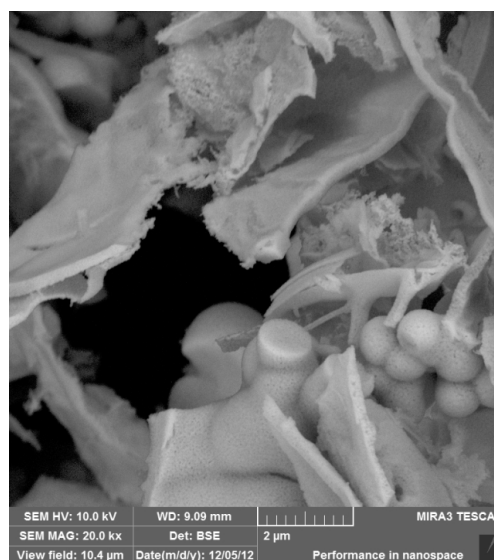


Рис. 2. Микрофотография  $\text{ZrO}_2^*$

Рост содержания диоксида циркония вызывает практически пропорциональное снижение величины пористости по воде бинарного материала  $ZrO_2 - SiO_2$  (рис. 3). Значение пористости для образца  $ZrO_2$  составило  $3,1 \text{ см}^3/\text{г}$ . Таким образом, пористость по воде образцов (1–5) меньше пористости пластин индивидуальных оксидов, составляющих бинарный материал. Пористость пластин  $ZrO_2^*$  –  $1,5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Ход кривой зависимости для образцов (1\*–5\*) симбатен ходу кривой 1 (рис. 3), только значение пористости в интервале содержания диоксида циркония 20–50% в 1,6–1,7 раза меньше.

Ксерогель  $ZrO_2$  имеет  $S_{уд} = 9,5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Величина  $S_{уд}$  образцов (1–5) с ростом доли  $ZrO_2$  увеличивается (рис. 4, кривая 1). В интервале содержания диоксида циркония 19–49% величина  $S_{уд}$  выросла в 2,8 раза.  $S_{уд}$  бинарного материала во всем экспериментальном диапазоне соотношений  $ZrO_2/SiO_2$  превышает  $S_{уд}$  индивидуальных оксидов. Наблюдаемый практически пропорциональный рост величины  $S_{уд}$  в ряду образцов (5–1) может быть связан с тем, что большая концентрация оксихлорида циркония на стадии пропитки впоследствии обеспечивает и более интенсивное газовыделение за счет возгонки хлорида аммония (продукт гидролиза  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) при пиролизе целлюлозно-оксидных композитов, способствуя тем самым диспергированию частиц материала.

Обращает на себя внимание разнонаправленный характер зависимостей представленных на рисунках 3 (кривая 1) и 4 (кривая 1). По-видимому, увеличение дисперсности частиц оксидов сопровождается более плотной их упаковкой в структуре ксерогеля, что, в свою очередь, препятствует проникновению воды во весь объем пластины и, соответственно, уменьшает величину пористости в ряду образцов (5–1).

Величина  $S_{уд} ZrO_2^*$  –  $5,2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Кривая зависимости  $S_{уд}$  от содержания диоксида циркония на образцах второй серии носит экстремальный характер (рис. 4, кривая 2). Максимальное значение  $S_{уд}$  достигается на ксерогеле с содержанием диоксида циркония 20%.

Инфракрасный спектр ксерогеля  $SiO_2$  (рис. 5) имеет интенсивную полосу поглощения сложной формы с максимумом  $1072 \text{ см}^{-1}$  и полосу поглощения с максимумом  $798 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям Si–O–Si связей. Полоса сложной формы соответствует асимметричным валентным, а полоса средней интенсивности  $798 \text{ см}^{-1}$  – симметричным валентным колебаниям тетраэдров  $SiO_4$  [17]. Интенсивная полоса  $455 \text{ см}^{-1}$  характеризует деформационные колебания полиэдров.

Отсутствие в спектре  $SiO_2$  полосы поглощения при  $3700\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания поверхностных гидроксильных групп и воды) и полосы поглощения с максимумом  $945 \text{ см}^{-1}$  – симметричные валентные колебания немостиковых связей Si–O [18, 19] – свидетельствует о дегидроксилировании поверхности оксида при прокаливании.

В ИК-спектре  $ZrO_2$  в области  $1000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  проявляются полосы поглощения валентных колебаний Zr–O связей. Полосы поглощения  $1588, 1503, 1381, 1255$  и  $945 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены как к деформационным колебаниям адсорбированной воды и OH-групп [20], так и к валентным колебаниям моно- и бидентантного карбонат-иона, образующегося за счет сорбции атмосферного углекислого газа на поверхности оксида [21].

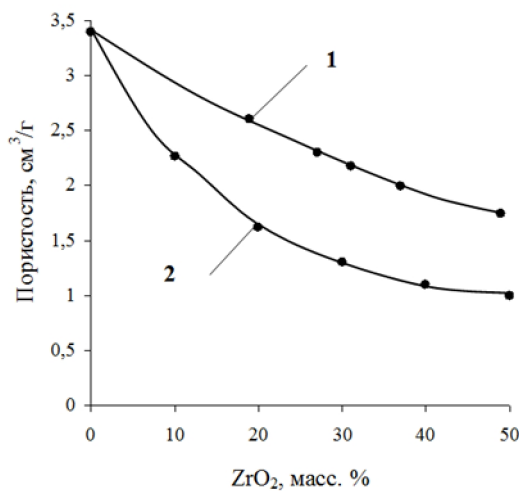


Рис. 3. График зависимости общей пористости по воде от содержания  $ZrO_2$  в ксерогелях: 1 –  $ZrO_2 - SiO_2$ ; 2 –  $ZrO_2 - SiO_2^*$

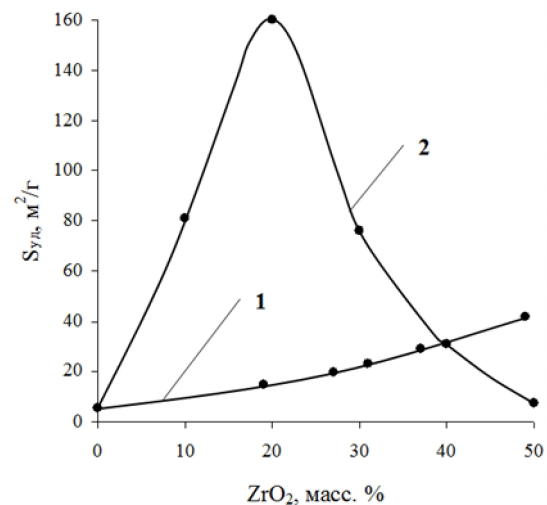


Рис. 4. График зависимости  $S_{уд}$  от содержания  $ZrO_2$  в ксерогелях: 1 –  $ZrO_2 - SiO_2$ ; 2 –  $ZrO_2 - SiO_2^*$

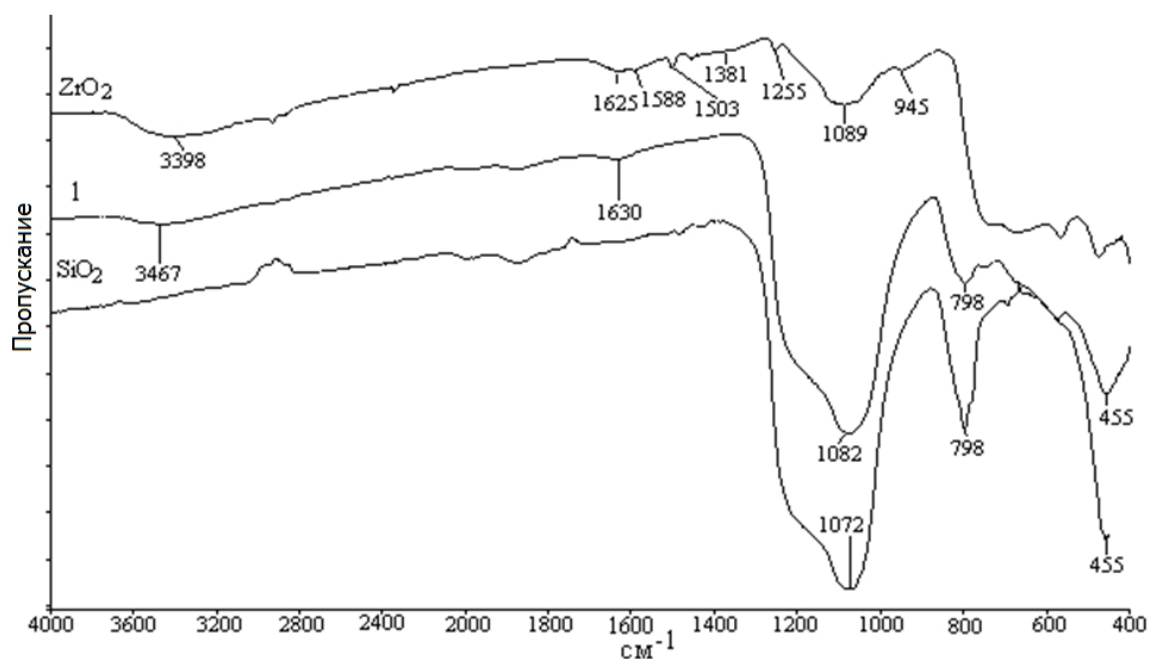


Рис. 5. ИК-спектры  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$  (1)

В области поглощения  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  обнаруживается полоса сложной формы с максимумом  $1089\text{ см}^{-1}$ . Данную полосу поглощения связывают с возникновением колебаний связи поверхностный катион – кислород различной прочности, и ее положение зависит от дисперсности порошка и размера частиц [21]. Появление этой полосы в спектрах, вероятнее всего, свидетельствует об образовании прочносвязанных агрегатов частиц  $\text{ZrO}_2$  [20].

Полоса поглощения с максимумом  $3398\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания гидроксильных групп и воды, связанной с поверхностью оксида, полоса  $1625\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания воды.

ИК-спектры  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$  (1–5) практически идентичны между собой. Различие заключается только в наличии в спектре образца (1) полос поглощения колебаний воды –  $3467$  и  $1630\text{ см}^{-1}$ . Данные полосы отсутствуют в спектрах бинарных ксерогелей с меньшим содержанием диоксида циркония. Ксерогель (1) обладает максимальным значением величины  $S_{\text{уд}}$  среди образцов первой серии, что, очевидно, и способствует сорбции атмосферной влаги его поверхностью.

Полоса  $1072\text{ см}^{-1}$  ( $\text{SiO}_2$ ) в спектрах  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$  (1–5) смещена в высокочастотную область, и ее максимум имеет одинаковое значение во всех спектрах бинарных образцов –  $1082\text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемое высокочастотное смещение полосы асимметричных валентных колебаний Si–O–Si связи является результатом наложения на нее полосы поглощения  $1089\text{ см}^{-1}$  ( $\text{ZrO}_2$ ). Таким образом, отсутствие в спектрах образцов (1–5) понижения частоты полосы поглощения валентных колебаний Si–O связей, свидетельствующее об искажении тетраэдров  $\text{SiO}_4$  присутствием более тяжелого соседнего атома, связанного через атом кислорода с исследуемой системой Si–O, указывает на то, что бинарные оксиды  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$  первой серии группировок Zr–O–Si не содержат.

На рисунке 6 приведены ИК-спектры образцов  $\text{ZrO}_2^*$  и (1\*–5\*). ИК-спектр  $\text{ZrO}_2^*$  аналогично спектру  $\text{ZrO}_2$  содержит полосы поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3416\text{ см}^{-1}$ ,  $1625\text{ см}^{-1}$ ) примерно такой же интенсивности. При этом  $\text{ZrO}_2^*$  относительно  $\text{ZrO}_2$  обладает в 2 раза меньшими значениями  $S_{\text{уд}}$  и величины пористости по воде. Способность поверхности прокаленного ( $600\text{ °C}$ ) ксерогеля диоксида циркония сорбировать атмосферную влагу в интервале величины его  $S_{\text{уд}} = 6\text{--}28\text{ м}^2/\text{г}$  ранее была отмечена в [22].

Обращает на себя внимание наличие в спектре  $\text{ZrO}_2^*$  интенсивной полосы поглощения с максимумом  $2340\text{ см}^{-1}$  – физически сорбированный поверхностью углекислый газ [22, 23].

Смещение максимума полосы поглощения асимметричных валентных колебаний Si–O–Si связи ( $1072\text{ см}^{-1}$  ( $\text{SiO}_2$ )) в низкочастотную область в интервале содержания диоксида циркония 20–50% свидетельствует об образовании в бинарных ксерогелях (1\*–4\*) группировок Zr–O–Si.

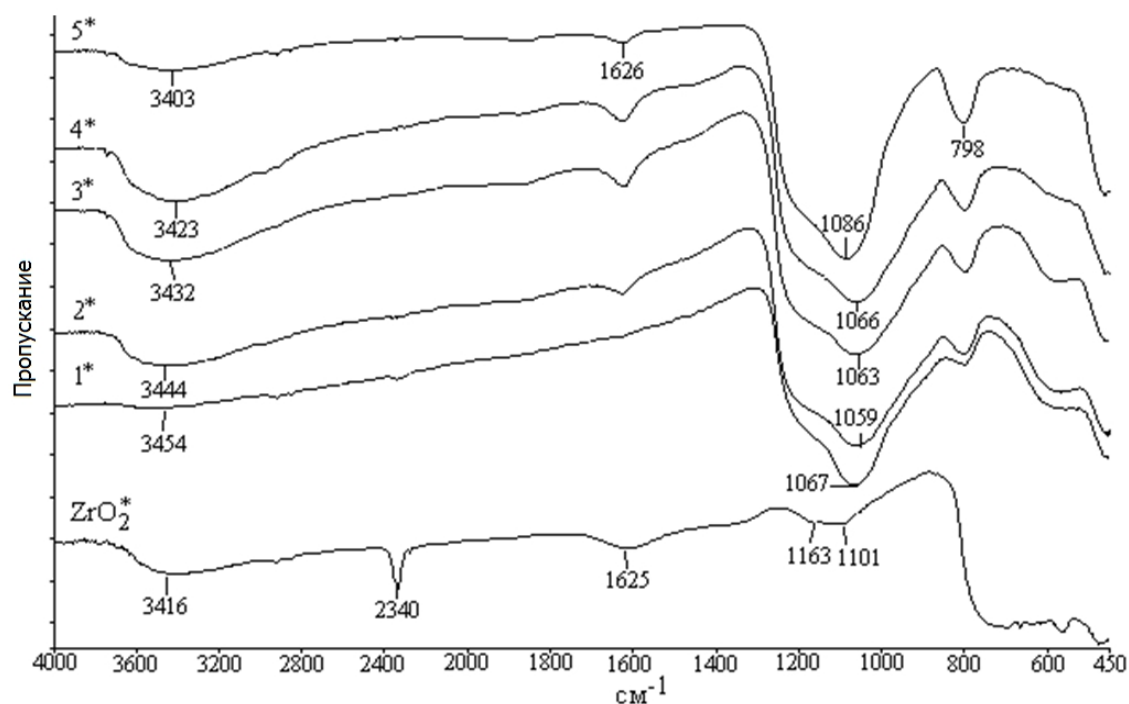


Рис. 6. ИК-спектры  $ZrO_2^*$  и  $ZrO_2-SiO_2$  (1\*-5\*)

В спектре образца (5\*) смещение полосы  $1072\text{ см}^{-1}$  ( $SiO_2$ ) происходит в высокочастотную область. В ксерогелях  $ZrO_2-SiO_2$  (как и в  $TiO_2-SiO_2$  [24, 25]) полоса поглощения асимметричных валентных колебаний Si–O–Si связи подвергается разнонаправленному воздействию: образование группировки Zr–O–Si вызывает низкочастотный сдвиг полосы, а результатом наложения спектров индивидуальных  $SiO_2$  и  $ZrO_2$  (полоса поглощения  $1101-1163\text{ см}^{-1}$ ) является смещение ее в высокочастотную область. При этом интенсивность полосы поглощения колебаний связи поверхностный катион – кислород  $ZrO_2$  увеличивается с ростом дисперсности оксида [26]. Очевидно, в данном случае эффект, оказываемый высокодисперсным  $ZrO_2$ , перекрывает воздействие, оказываемое присутствием в образце (5\*) смешанной фазы, что наблюдалось ранее в некоторых ксерогелях  $TiO_2-SiO_2$  [25, 27, 28].

Более высокие значения  $S_{уд}$  образцов (2\*-5\*) относительно ксерогелей первой серии приводят к увеличению их гигроскопичности, что выражается появлением в спектрах полос поглощения сорбированной из атмосферы влаги ( $3403-3444, 1626\text{ см}^{-1}$ ). Минимальное содержание сорбированной воды на поверхности ксерогеля (1\*) среди бинарных оксидов второй серии обусловлено низким значением величины  $S_{уд}$  данного образца (рис. 4, кривая 2). Экстремальный характер зависимости  $S_{уд}$  на образцах второй серии, очевидно, вызван образованием высокодисперсной смешанной фазы (Zr–O–Si). Рост содержания диоксида циркония в материале свыше 20% сопровождается, по-видимому, увеличением формирования отдельной фазы  $ZrO_2$ , обладающей низким значением  $S_{уд}$ .

### Выводы

Разработана методика синтеза пористого бинарного материала  $ZrO_2-SiO_2$  совместным гидролизом смеси оксихлорида циркония (IV)/ТЭОС и ТБЦ/ТЭОС в атмосфере паров  $NH_3+H_2O$  с использованием в качестве матрицы целлюлозы.

Установлено, что использование в качестве прекурсора ТБЦ позволяет синтезировать бинарный ксерогель, содержащий группировки Zr–O–Si, в случае использования оксихлорида циркония ксерогель состоит из отдельных фаз  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ .

Зафиксировано, что рост содержания  $ZrO_2$  в  $ZrO_2-SiO_2$ , синтезированном на основе оксихлорида циркония, сопровождается пропорциональным увеличением площади удельной поверхности бинарного материала. Максимальное значение  $S_{уд}$  равно  $42\text{ м}^2/\text{г}$ , достигается при составе ксерогеля  $ZrO_2-SiO_2-0,5:0,5$ . Использование в синтезе  $ZrO_2-SiO_2$  металлоорганического соединения циркония приводит к тому, что зависимость величины  $S_{уд}$  от содержания  $ZrO_2$  приобретает экстремальный характер с максимумом  $160\text{ м}^2/\text{г}$  для состава  $ZrO_2:SiO_2-0,2:0,8$ .



**Список литературы**

1. El-Naggar I.M., Mowafy E.A., El-Aryan Y.F., Abd El-Wahed M.F. Sorption mechanism for Cs<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> on amorphous zirconium silicate as cation exchanger // *Solid State Ionics*. 2007. Vol. 178, N11–12. Pp. 741–747.
2. Zhuang Q., Miller J.M. ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mixed oxides as catalysts for alcohol dehydration // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 209, N1-2. Pp. 1–6.
3. Комаров В.С. Научные основы синтеза абсорбентов. Минск, 2013. 182 с.
4. Грязнов Р.В. Технология и свойства тонкопленочных материалов ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2003. 21 с.
5. Crisan M., Gartner M., Predoana L., Scurtu R., Zaharescu M., Gaurila R. Sol-gel ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> coatings for optical application // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2004. Vol. 32, N1–3. Pp. 167–172.
6. Shalliker R.A., Rizk M., Stocksiek C., Sweeney A.P. Retention behavior of basic solutes on zirconia-silica composite stationary phase supports in normal phase liquid chromatography // *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*. 2002. Vol. 25, N4. Pp. 561–572.
7. Dun H., Zhang W., Wei Y., Xiuqing S., Li Y., Chen L. Layer-by-layer self-assembly of multilayer zirconia nanoparticles on silica spheres for HPLS packings // *Analytical Chemistry*. 2004. Vol. 76, N17. Pp. 5016–5023.
8. Rubio F., Rubio J., Oteo J.L. Analysis by DSC of the drying and sintering processes of alkoxide-derived SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> gels // *Thermochimica Acta*. 1998. Vol. 320, N1–2. Pp. 231–238.
9. Takahashi R., Nakanishi K., Soda N. Morphology control of macroporous zirconia-silica gel based on phase separation // *Journal of the ceramic Society of Japan*. 1998. Vol. 106, N1236. Pp. 772–777.
10. Kytokivi A., Lakomaa E.-L., Root A., Osterholm H., Jacobs J.-P., Brongersma H.H. Sequential saturating reactions of ZrCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O vapors in the modification of silica and alumina with ZrO<sub>2</sub> // *Langmuir*. 1997. Vol. 13, N10. Pp. 2717–2725.
11. Gomez R., Lopez T., Tzompantzi T., Carciafigueroa T., Acosta D. W., Novaro O. Zirconia/silica sol-gel catalysts: effect of surface heterogeneity on the selectivity 2-propanol decomposition // *Langmuir*. 1997. Vol. 13, N5. Pp. 970–973.
12. Альмяшева О. В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокомпозитов на основе системы ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2007. 263 с.
13. Витер В.Н. Золь-гель синтез мезопористых смешанных оксидов ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83, №2. С. 198–202.
14. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Агеев М.А., Петров Л.А. Карбонизация порошковой целлюлозы, модифицированной диоксидами кремния и циркония // *Химия растительного сырья*. 2009. №1. С. 49–52.
15. Шишмаков А.Б., Еранкин С.В., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Петров Л.А. Активный уголь и углерод-оксидные композиционные материалы на основе порошковой целлюлозы // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83, №2. С. 308–312.
16. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
17. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. 410 с.
18. Еремяшев В.Е. Поведение воды в модельных и природных алюмосиликатных стеклах по данным исследования методами колебательной спектроскопии: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Челябинск, 2007. 47 с.
19. Эмралиева С.А. Ультрадисперсные пуццолановые добавки для гидроизоляционных растворов: автореф. дис. ... докт. хим. наук. Челябинск, 2009. 22 с.
20. Горбань О.А., Кулик Ю.О., Кононенко Е.Г., Константинова Т.Е. Влияние основности осадителя на характеристики наночастиц гидроксида циркония // *Научные труды Донецкого национального технического университета. Сер.: Химия и химическая технология*. 2008. №134 (10). С. 70–76.
21. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск, 1984. 245 с.
22. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Петров Л.А. Синтез дисперсных диоксидов кремния, титана и циркония пиролизом целлюлозно-неорганических композитов // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85, №10. С. 1577–1581.
23. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Валова М.С., Корякова О.В., Петров Л.А., Минакова А.Р. Синтез бинарных ксерогелей ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> с использованием в качестве кремнеземной матрицы делигнифицированной рисовой шелухи // *Химия растительного сырья*. 2011. №3. С. 69–74.
24. Шишмаков А.Б., Корякова О.В., Селезнев А.С., Петров Л.А., Мелкозеров С.А. Синтез бинарных композитов TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> с использованием в качестве подложки целлюлозы // *Журнал неорганической химии*. 2013. Т. 58, №10. С. 1298–1304.
25. Шишмаков А.Б., Корякова О.В., Микушина Ю.В., Антонов Д.О., Петров Л.А. Синтез сферических гранул TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> совместным гидролизом тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана с использованием в качестве матрицы полимерного катионита КУ-23 // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87, №9. С. 1233–1238.
26. Шишмаков А.Б., Корякова О.В., Микушина Ю.В., Петров Л.А. Синтез пористых диоксидов циркония и титана гидролизом тетрабутоксидциркония (тетрабутоксититана) атмосферной влагой в отсутствие кислотных катализаторов с использованием в качестве матриц целлюлозы и активного угля // *Журнал неорганической химии*. 2014. Т. 59, № 9. С. 1210–1217.

27. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Петров Л.А., Мелкозеров С.А. Синтез бинарных ксерогелей  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  гидролизом тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в водно-аммиачной и солянокислой атмосфере // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57, №6. С. 857–863.
28. Шишмаков А.Б., Молочников Л.С., Антонов Д.О., Корякова О.В., Микушина Ю.В., Петров Л.А. Синтез ксерогелей  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu}$  (II) совместным гидролизом прекурсоров в отсутствие растворителя и кислотнo-основных катализаторов // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, №3. С. 297–304.

*Поступило в редакцию 27 марта 2015 г.*

*После переработки 30 апреля 2015 г.*

*Shishmakov A.B., Koriakova O.V., Mikushina Yu.V.\*, Petrov L.A. SYNTHESIS AND COMPARATIVE ANALYSIS OF POROUS BINARY OXIDES  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  SYNTHESIZED BASED ON ZIRCONIUM (IV) OXYCHLORIDE AND TETRABUTOXYZIRCONIUM USING CELLULOSE AS A MATRIX*

*Institute of Organic Synthesis Ural Division of RAS, S. Kovalevskoi st., 22, Ekaterinburg, 620990 (Russia),  
e-mail: Mikushina@ios.uran.ru*

The technique of synthesis of porous binary xerogels  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  with use as precursors of zirconium (IV) oxychloride and tetrabutoxyzirconium was developed. Hydrolysis of the precursors is carried out in a desiccator in the atmosphere  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  in steady state conditions in the absence of organic solvents. The technique of synthesis of binary material based on zirconium (IV) oxychloride includes the following stages: impregnation of cellulose plates with aqueous solutions of zirconium (IV) oxychloride; hydrolysis of the salt in the atmosphere  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  followed by drying the cellulose oxide composite; impregnation of composite with tetraethoxysilane and a stage of burning out the cellulose constituent. In the case where the tetrabutoxyzirconium acts as precursor, impregnation of cellulose is carried out with premixed tetrabutoxyzirconium and tetraethoxysilane. The developed technique allows to obtain  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  xerogels with  $\text{ZrO}_2$  content up to 50 wt.%. The influence of the precursors  $\text{ZrO}_2$  to the porosity and specific surface area of binary material was studied. Conditions that provide the formation of  $\text{Zr-O-Si}$  groups in  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  xerogels were determined.

*Keywords:* Zirconium dioxide, silicon dioxide, cellulose, synthesis, impregnation, hydrolysis.

---

\* Corresponding author.



## References

1. El-Naggar I.M., Mowafy E.A., El-Aryan Y.F., Abd El-Wahed M.F. *Solid State Ionics*, 2007, vol. 178, no. 11–12, pp. 741–747.
2. Zhuang Q., Miller J.M. *Applied Catalysis A: General*, 2001, vol. 209, no. 1–2, pp. 1–6.
3. Komarov V.S. *Nauchnye osnovy sinteza adsorbentov*. [Scientific basis for the synthesis of adsorbents]. Minsk, 2013, 182 p. (in Russ.).
4. Griaznov R.V. *Tekhnologiya i svoystva tonkoplennokh materialov ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> : avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk*. [Technology and properties of thin film materials ZrO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> : abstract of dissertation of the candidate of technical sciences]. Tomsk, 2003, 21 p. (in Russ.).
5. Crisan M., Gartner M., Predoana L., Scurtu R., Zaharescu M., Gaurila R. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, vol. 32, no. 1–3, pp. 167–172.
6. Shalliker R. A., Rizk M., Stocksiek C., Sweeney A.P. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 2002, vol. 25, no. 4, pp. 561–572.
7. Dun H., Zhang W., Wei Y., Xiuqing S., Li Y., Chen L. *Analytical Chemistry*, 2004, vol. 76, no. 17, pp. 5016–5023.
8. Rubio F., Rubio J., Oteo J.L. *Thermochimica Acta*, 1998, vol. 320, no. 1–2, pp. 231–238.
9. Takahashi R., Nakanishi K., Soda N. *Journal of the ceramic Society of Japan*, 1998, vol. 106, no. 1236, pp. 772–777.
10. Kytokivi A., Lakomaa E.-L., Root A. Osterholm H., Jacobs J.-P., Brongersma H.H. *Langmuir*, 1997, vol. 13, no. 10, pp. 2717–2725.
11. Gomez R., Lopez T., Tzompantzi T., Carciafigueroa T., Acosta D. W., Novaro O. *Langmuir*, 1997, vol. 13, no. 5, pp. 970–973.
12. Al'miasheva O.V. *Gidrotermal'nyi sintez, struktura i svoystva nanokristallov i nanokompozitov na osnove sistemy ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> : dis. ... kand. khim. nauk*. [Hydrothermal synthesis, structure and properties of crystals and nanocomposites based system ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> : abstract of dissertation Candidate of Chemical Science]. St. Petersburg, 2007, 263 p. (in Russ.).
13. Viter V.N. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2010, vol. 83, no. 2, pp. 198–202. (in Russ.).
14. Shishmakov A.B., Mikushina Iu.V., Koriakova O.V., Valova M.S., Ageev M.A., Petrov L.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2009, no. 1, pp. 49–52. (in Russ.).
15. Shishmakov A.B., Erankin S.V., Mikushina Iu.V., Koriakova O.V., Valova M.S., Petrov L.A. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2010, vol. 83, no. 2, pp. 308–312. (in Russ.).
16. Bellami L. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul*. [Infrared spectra of complex molecules]. Moscow, 1963, 590 p. (in Russ.).
17. Nakamoto K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii*. [Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds]. Moscow, 1966, 410 p. (in Russ.).
18. Eremiashev V.E. *Povedenie vody v model'nykh i prirodnykh aliumosilikatnykh steklakh po dannym issledovaniia metodami kolebatel'noi spektroskopii: avtoref. ... kand. tekhn. nauk*. [The behavior of water under ideal and natural aluminosilicate glass according to a study by vibrational spectroscopy: abstract of dissertation Candidate of Technical Sciences]. Chelyabinsk, 2007, 47 p. (in Russ.).
19. Emralieva S.A. *Ul'tradispersnye putstsolanovye dobavki dlia gidrozoliatcionnykh rastvorov : avtoref. dis. ... dokt. khim. nauk*. [Ultra-pozzolanitic additives for waterproofing solutions : the dissertation of the doctor of chemical sciences.]. Chelyabinsk, 2009, 22 p. (in Russ.).
20. Gorban' O.A., Kulik Iu.O., Kononenko E.G., Konstantinova T.E. *Nauchnye trudy Donetskogo natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiya*, 2008, no. 134 (10), pp. 70–76. (in Russ.).
21. Davydov A.A. *IK-spektroskopiiia v khimii poverkhnosti okislov*. [IR spectroscopy in surface chemistry oxides]. Novosibirsk, 1984, 245 p. (in Russ.).
22. Shishmakov A.B., Mikushina Iu.V., Koriakova O.V., Valova M.S., Petrov L.A. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2012, vol. 85, no. 10, pp. 1577–1581. (in Russ.).
23. Shishmakov A.B., Mikushina Iu.V., Valova M.S., Koriakova O.V., Petrov L.A., Minakova A.R. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2011, no. 3, pp. 69–74. (in Russ.).
24. Shishmakov A.B., Koriakova O.V., Seleznev A.S., Petrov L.A., Melkozerov S.A. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 2013, vol. 58, no. 10, pp. 1298–1304. (in Russ.).
25. Shishmakov A.B., Koriakova O.V., Mikushina Iu.V., Antonov D.O., Petrov L.A. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2014, vol. 87, no. 9, pp. 1233–1238. (in Russ.).
26. Shishmakov A.B., Koriakova O.V., Mikushina Iu.V., Petrov L.A. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 2014, vol. 59, no. 9, pp. 1210–1217. (in Russ.).
27. Shishmakov A.B., Mikushina Iu.V., Koriakova O.V., Valova M.S., Petrov L.A., Melkozerov S.A. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 2012, vol. 57, no. 6, pp. 857–863. (in Russ.).
28. Shishmakov A.B., Molochnikov L.S., Antonov D.O., Koriakova O.V., Mikushina Iu.V., Petrov L.A. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 2014, vol. 59, no. 3, pp. 297–304. (in Russ.).

Received March 27, 2015

Revised April 30, 2015

