

DOI: 10.15593/2224-9877/2017.4.06

УДК 546.284: 666.3.015.4

Е.А. Колобова, С.Е. Порозова, Д.С. ВохмянинПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО
СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$**

Фотонные кристаллы широко известны своими оптическими свойствами и возможностями применения на производстве. Опаловые матрицы являются трехмерными фотонными кристаллами с запрещенными зонами в диапазоне видимого света. Период образования природного опала не удовлетворяет запросам производств. По этой причине исследуются синтетические опалы. Интерес к опаловым матрицам, легированным редкоземельными и другими металлами, объясняется существенным улучшением оптических свойств материала. В связи с этим в данной статье изучалось формирование фазового состава композиционного материала на основе диоксида кремния с добавлением диоксида циркония. Нами исследовано влияние соотношения компонентов и температуры термообработки на фазовый состав композиционного материала. Образцы подвергались нагреву на песочной бане и отжигу в муфельной печи на воздухе с последующей выдержкой. Кроме того, были произведены замеры среднего диаметра сфер, составляющих структуру опаловых матриц, и установлена некоторая зависимость изменения размеров диаметров частиц от соотношения компонентов и температуры обработки. В исследовании были использованы методика синтеза опаловых матриц Штобера–Финка–Бона и методики исследования методом атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Прекурсором для получения сфер диоксида кремния было выбрано органическое соединение кремния. Золь-гель-реакцию синтеза композиционного порошка проводили в присутствии щелочной среды по модифицированной нами методике.

Также нами было опытным путем установлено необходимое количество вводимой соли циркония. В статье представлены фазовые составы композиционного материала $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ с различным содержанием дисперсионной фазы соединения циркония под воздействием обработки температурой.

Ключевые слова: золь-гель, кварцевое стекло, метод Штобера–Финка–Бона, атомно-силовая микроскопия, цирконийсодержащее стекло, опаловые матрицы, композиционный материал, кремнезоль, тетраэтоксисилан, термообработка, рамановская спектрометрия.

E.A. Kolobova, S.E. Porozova, D.S. Vokhmyanin

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

**STUDY OF THE PHASE COMPOSITION FORMING PROCESS
OF THE COMPOSITE MATERIAL $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$**

Photonic crystals are widely known for their optical properties and application possibilities in production. Opal matrices are three-dimensional photonic crystals with forbidden bands in the visible light range. The period of formation of natural opal does not satisfy the demands of production. For this reason, synthetic opals are being investigated. Interest in opal matrices doped with rare-earth and other

metals is explained by a significant improvement in the optical properties of the material. In connection with this, in this paper we studied the formation of the phase composition of a composite material based on silicon dioxide, with the addition of zirconia. We investigated the effect of the ratio of components and the heat treatment temperature on the phase composition of the composite material. Samples were heated on a sand bath and annealed in a muffle furnace in air with subsequent exposure. In addition, measurements were made of the average diameter of the spheres composing the structure of the opal matrices, and a certain dependence of the change in the diameters of the particles on the component ratio and processing temperature was established. The study used the Stöber-Fink-Bonn technique of synthesizing the opal matrices and the methods of investigation as atomic force microscopy and Raman spectroscopy. A precursor for the production of silica spheres was an organic silicon compound. The sol-gel synthesis reaction of the composite powder was carried out in the presence of an alkaline medium, according to modified procedure.

We also experimentally established the required amount of zirconium salt to be injected. The phase compositions of the composite material $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ with different contents of the dispersion phase of the zirconium compound under the influence of temperature treatment are presented in the article.

Keywords: sol-gel, quartz glass, the Stöber-Fink-Bonn method, atomic force microscopy, zirconium-containing glass, opal matrices, composite material, silicon-sol, TEOS, heat treatment, Raman spectrometry.

Синтетические опалы обладают уникальными оптическими свойствами и имеют повышенную стойкость к перепадам влажности и нагреву, благодаря чему привлекают к себе внимание не только ювелиров, но и ученых [1]. Оптические свойства опалов объясняются их плотноупакованной микроструктурой, состоящей из монодисперсных шаров аморфной двуокиси кремния. Диаметр шаров значительно колеблется в зависимости от условий их получения. Как правило, значения диаметра укладываются в интервал от 0,01 до 1 мкм [2].

Поскольку плотность образцов до термообработки существенно меньше кажущейся плотности $\rho_k = 1,64 \text{ г/см}^3$, в опалах присутствует дополнительная пористость, объясняемая субструктурой шаров [3].

Пористые опалы (опаловые матрицы) являются основой для целого направления в получении наноструктурированных материалов различного состава [4]. Кроме введения в опаловые матрицы различных соединений, при последующем растворении диоксида кремния возможно получение инвертированных опаловых матриц, которые впоследствии могут быть заполнены, например, металлами [5]. Известны материалы на основе прямых и инвертированных опаловых матриц из алмаза [6].

Материалы на основе опаловых матриц могут быть представлены как супрамолекулярные структуры, состоящие из системы связанных между собой сферических частиц опала, в которой равномерно распределены отдельные или связанные в «сеть» (в зависимости от содержания второго компонента) наночастицы. Однако такая структура может

существовать только при относительно низкой температуре. Так, например, дисперсные оксиды кремния и циркония при температурах свыше 1000 °С легко взаимодействуют друг с другом, образуя циркон $ZrSiO_4$.

Цель работы – исследование влияния соотношения компонентов и температуры термообработки на фазовый состав композиционного материала SiO_2-ZrO_2 , полученного на основе опаловой матрицы.

Синтез сферических частиц диоксида кремния осуществляли методом Штобера–Финка–Бона, включающим в себя реакцию гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) и последующую поликонденсацию в присутствии спиртово-водо-аммиачной среды [7]. Для получения суспензии монодисперсных шаров SiO_2 готовили водный раствор этилового спирта, затем приливали в раствор гидроксид аммиака и на магнитной мешалке порционно прикапывали ТЭОС, поэтапно доводя объемное соотношение компонентов до пропорций, указанных в таблице.

Объемное соотношение компонентов в долях

Номер эксперимента	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	NH ₄ OH	ТЭОС
1	0,26	0,21	0,29	0,24
2	0,23	0,19	0,26	0,32
3	0,21	0,17	0,23	0,39
4	0,19	0,16	0,22	0,43
5	0,18	0,15	0,20	0,48
6	0,17	0,13	0,19	0,51

Для получения композиционного порошка в суспензию, полученную при объемной доле ТЭОС 0,39, вводили рассчитанное количество концентрированного раствора оксихлорида циркония, выдерживали в течение 1 ч и добавляли водный раствор аммиака для получения гидроксида циркония. Смесь высушивали и прессовали при давлении 200 МПа с добавлением в качестве связующего 4%-ного водного раствора поливинилового спирта. Образцы спекали при температурах 1230 и 1350 °С в воздушной атмосфере со скоростью подъема температуры 500 °С/ч и изотермической выдержкой 1 ч.

Размер частиц диоксида кремния после осаждения на подложку из кварцевого стекла определяли методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next (НТ-МДТ, Россия). Фазовый состав исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света SENTERRA (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм.

На рис. 1 представлены АСМ-изображения частиц диоксида кремния, полученных в экспериментах № 3 и 5 (см. таблицу). Средний размер полученных сфер 438 и 429 нм соответственно при относительно небольшом разбросе значений.

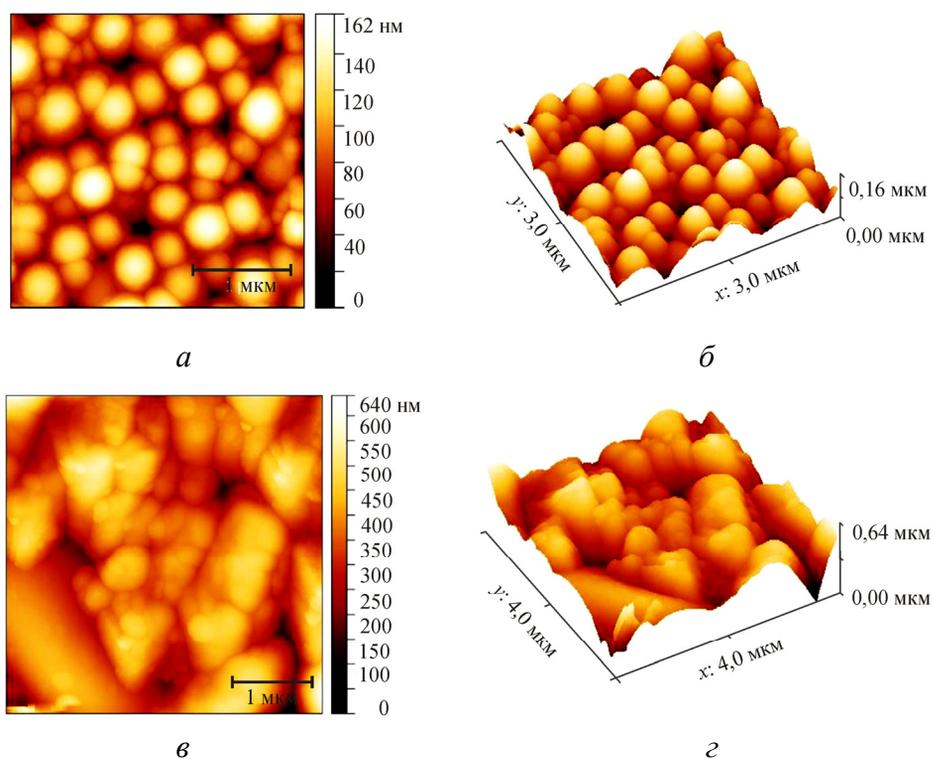


Рис. 1. АСМ-изображения частиц диоксида кремния: *а, б* – эксперимент № 3; *в, г* – эксперимент № 5 (см. таблицу); *б, г* – 3D-проекции

Несмотря на почти одинаковые значения размера частиц, структуры изученных образцов значительно отличаются. В эксперименте № 5 сферы деформированы и объединены в легко разрушающиеся аг-

ломераты. Можно констатировать, что в этом случае ТЭОС слишком много для получения сферических образований.

Зависимость размеров частиц от содержания ТЭОС в прекурсоре представлена на рис. 2.

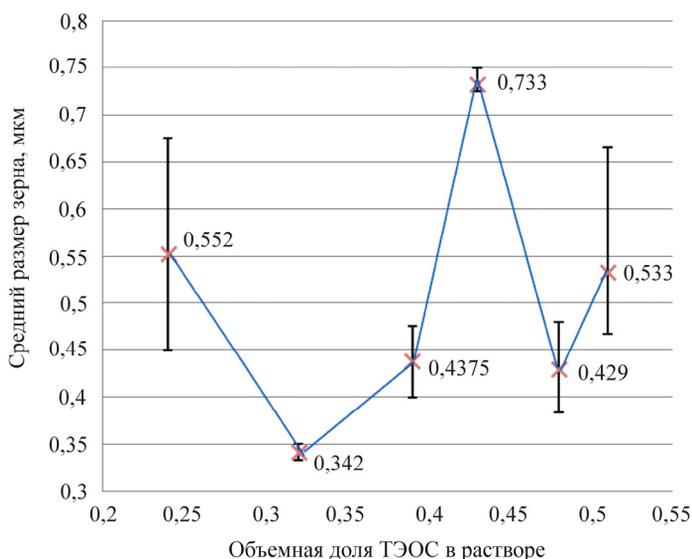


Рис. 2. Зависимость размеров частиц в образце от объемной доли ТЭОС

При минимальной и максимальной из использованных концентраций получаются практически одинаковые средние значения размеров частиц, но доверительный интервал очень велик. Достаточно равномерные структуры получаются при содержании в прекурсоре 0,32–0,39 объемных долей ТЭОС. В дальнейшем обработку солью циркония проводили используя прекурсоры с объемной долей ТЭОС 0,39.

Исследовано влияние нагрева на песчаной бане при температуре 70 °С на структуру полученных осадков. Нагрев проводили в течение 15 и 30 мин.

На рис. 3 приведены 3D-проекции АСМ-изображений частиц диоксида кремния, полученных в эксперименте № 4 до и после нагрева.

Средний диаметр шаров при нагреве в течение 15 мин составил 480 нм. Образец, полученный после 30 мин нагрева, характеризуется большим количеством агломератов, средний размер которых 600 нм. Таким образом, для сфероидизации и выравнивания частиц диоксида кремния достаточно нагрева в течение 15 мин.

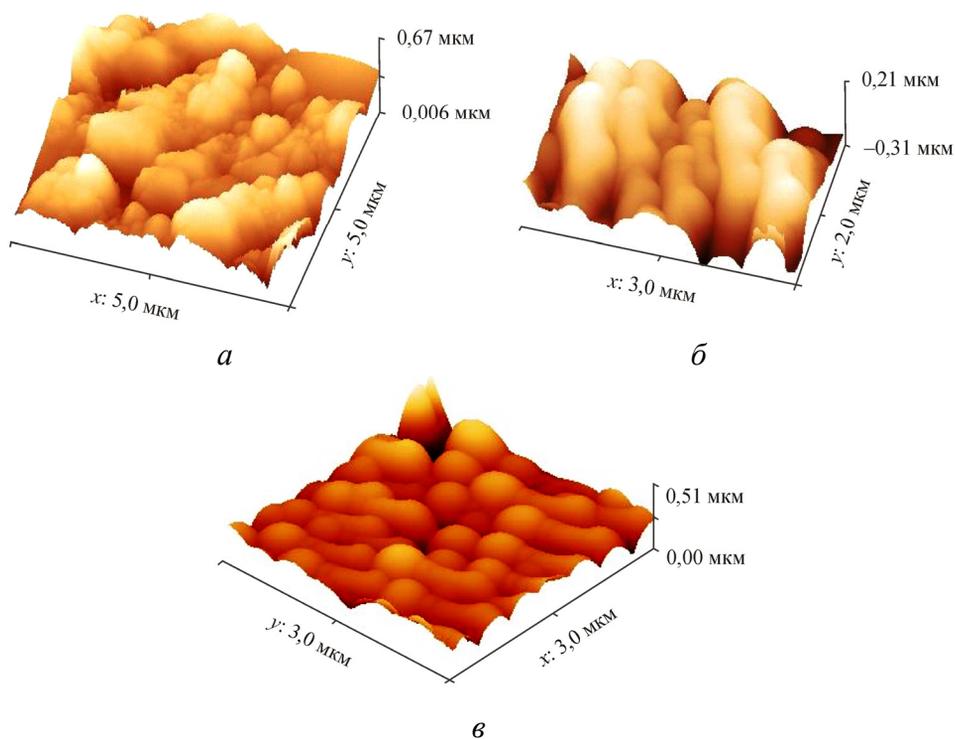
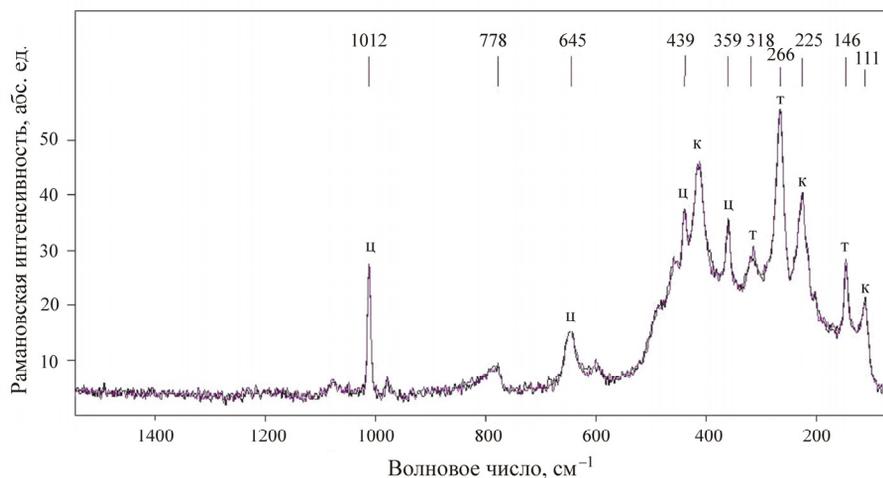


Рис. 3. 3D-проекции АСМ-изображений частиц диоксида кремния, полученных в эксперименте № 4: а – до нагрева; б – нагрев 30 мин; в – нагрев 15 мин

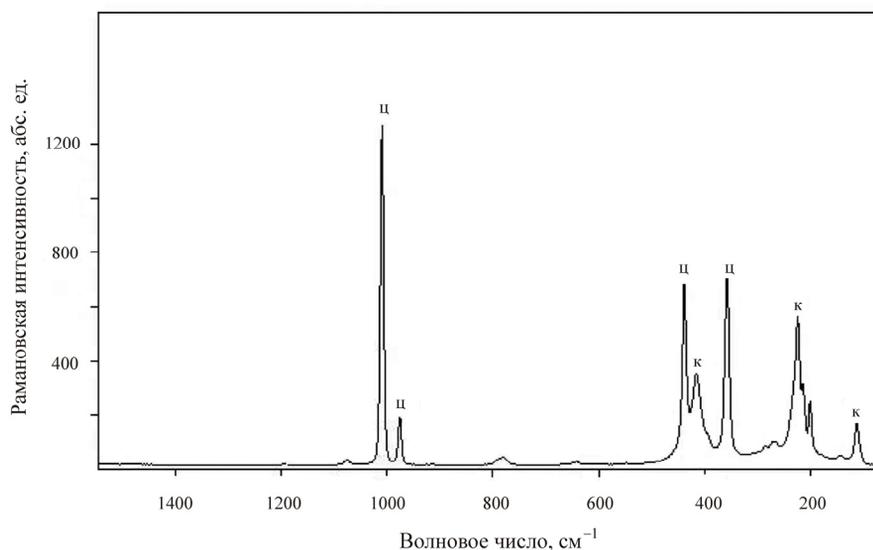
Опаловые матрицы применяют для получения трехмерных композитов с периодическим распределением наноразмерных компонентов в объеме образца. Так, в работе [8] опаловую матрицу пропитывали водным раствором оксихлорида циркония в интервале, соответствующем 1,5–10 мас. % диоксида циркония в системе. В дальнейшем проводили спекание при 1200 °С на воздухе в течение 30 ч. Фазовый состав полученного в результате образца по данным рентгеноструктурного анализа был представлен аморфным диоксидом кремния, тетрагональным диоксидом циркония и кристобалитом. Возможно, такой состав связан с пропиткой опаловой матрицы углеродсодержащим растворителем и отсутствием в дальнейшем непосредственного контакта диоксида кремния с оксидом циркония.

При термообработке смеси, содержащей диоксид циркония и диоксид кремния в соотношении 67:33, образуется циркон. При других соотношениях получают полифазные материалы. В нашей работе ис-

следован фазовый состав композиций, содержащих 15 и 30 мас. % диоксида циркония, введенного в виде соответствующего количества оксихлорида циркония. На рис. 4 приведены спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектр) образцов, содержащих 30 % диоксида циркония после спекания при 1230 и 1350 °С в течение 1 ч.



а



б

Рис. 4. КР-спектры образцов, содержащих 30 % диоксида циркония после спекания при 1230 (а) и 1350 °С (б) в течение 1 ч. Обозначения: ц – циркон; т – тетрагональный диоксид циркония; к – кристобалит

В КР-спектре могут быть идентифицированы следующие фазы: циркон, кристобалит, тетрагональный диоксид циркония [9–11]. В интервале волновых чисел $100\text{--}600\text{ см}^{-1}$ фиксируется присутствие аморфной фазы диоксида кремния.

Фазовый состав образца, содержащего 30 % диоксида циркония, практически не изменился. Более узкими и четкими стали пики циркона, почти исчез тетрагональный диоксид циркония и отсутствует стеклофаза, т.е. материал полностью закристаллизовался.

На рис. 5 приведен КР-спектр образца, содержащего 15 мас. % диоксида циркония после спекания при 1350 °C в течение 1 ч.

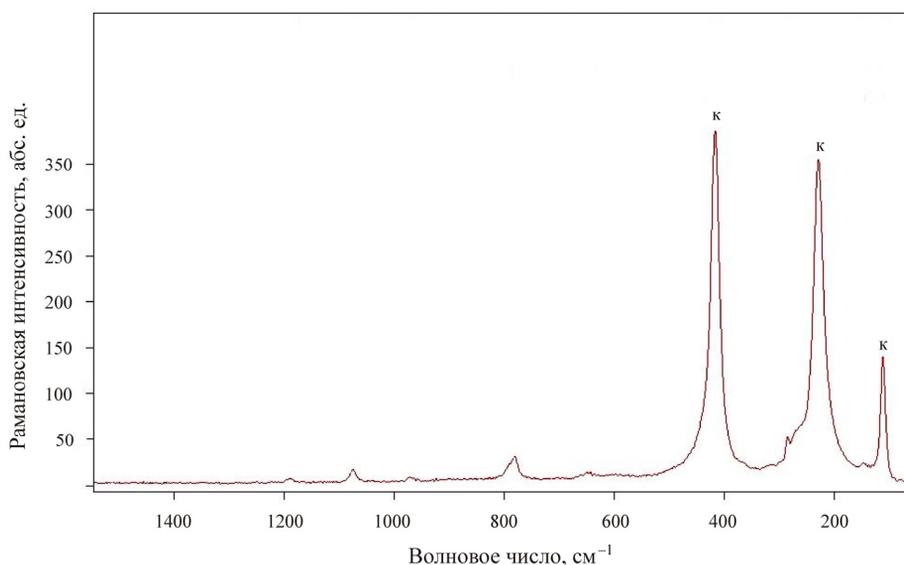


Рис. 5. КР-спектр образца, содержащего 15 мас. % диоксида циркония после спекания при 1350 °C в течение 1 ч

На спектре образца, содержащего 15 % диоксида циркония, выделяются интенсивные пики кристобалита, присутствие диоксида циркония на спектре не идентифицируется.

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

Проведены исследования влияния соотношения компонентов при получении опаловых матриц методом Штобера–Финка–Бона. Анализ АСМ-изображений позволил установить, что достаточно равномерные

структуры получают при содержании в прекурсор 0,32–0,39 объемных долей ТЭОС.

Показано, что нагрев при температуре 70 °С в течение 15 мин также позволяет получать более равномерные структуры со средним размером частиц 480 нм.

Установлено, что даже при содержании в опаловой матрице 15 мас. % диоксида циркония и спекании в воздушной атмосфере при температуре 1350 °С циркон практически не образуется. Основная зафиксированная кристаллическая фаза – кристобалит. В то время как при содержании диоксида циркония 30 мас. % уже при температуре 1230 °С идентифицируются обе фазы.

Список литературы

1. Горелик В.С., Вошинский Е.А., Злобина Л.И. Структура и свойства фотонных кристаллов, заполненных квантовыми точками диэлектриков и металлов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Естественные науки. – 2012. – С. 112–124.
2. Богомолов В.Н., Павлова Т.М. Трехмерные кластерные решетки // Физика и техника полупроводников. – 1995. – Т. 29, № 5. – С. 826–841.
3. Особенности теплопроводности синтетических опалов / В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович, И.А. Смирнов, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 2. – С. 392–398.
4. Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 6. – С. 1072–1076.
5. Inverse opal ceria-zirconia: architectural engineering for heterogeneous catalysis / G.A. Umeda, W.C. Chueh, L. Noailles, S.M. Haile, B.S. Dunn // Energy Environ. Sci. – 2008. – Vol. 1, iss. 4. – P. 484–486.
6. Получение прямых и инвертированных опаловых матриц из алмаза методом осаждения из газовой фазы / В.Г. Ральченко, Д.Н. Совык, А.П. Большаков, А.А. Хомич, И.И. Власов, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, А.А. Захидов // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 6. – С. 1069–1071.
7. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // Journal of Colloid AND Interface Science. – 1968. – Vol. 26, iss. 1. – P. 62–69.
8. Трехмерная периодическая решетка нанокристаллов ZrO_2 в прозрачной матрице диоксида кремния / В.М. Масалов, А.А. Жохов, В.С. Горелик, Е.А. Кудренко, Э.А. Штейнман, А.Н. Терещенко, М.Ю. Максимук, А.В. Баженов, И.И. Зверькова, Г.А. Емельченко // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 4. – С. 740–745.
9. Орлов Р.Ю., Вигасина М.Ф., Успенская М.Е. Спектры комбинационного рассеяния минералов: справочник. – М.: ГЕОС, 2007. – 142 с.

10. The use of a Raman spectral database of minerals for the rapid verification of semiprecious gemstones / S. Lowry, D. Wieboldt, D. Dalrymple, R. Jasinevicius, R.T. Downs // *Spectroscopy*. – 2009. – May. – Vol. 24, iss. 5. – P. 1–7.
11. RRUFF: integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. – URL: <http://rruff.info> (дата обращения: 15.06.2017).

References

1. Gorelik V.S., Voshchinskii E.A., Zlobina L.I. Struktura i svoistva fotonnykh kristallov, zapolnennykh kvantovymi tochkami dielektrikov i metallov [Structure and properties of the photon crystals filled with quantum points of dielectrics and metals]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni N.E. Baumana. Seriya: Estestvennye nauki*, 2012, pp. 112–124.
2. Bogomolov V.N., Pavlova T.M. Trekhmernye klasternye reshetki [Three-dimensional cluster lattices]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 1995, vol. 29, no. 5, pp. 826–841.
3. Bogomolov V.N., Kurdiukov D.A., Parfen'eva L.S., Prokof'ev A.V., Samoilovich S.M., Smirnov I.A., Ezhovskii A., Mukha Ia., Miserek Kh. Osobennosti teploprovodnosti sinteticheskikh opalov [Features of heat conductivity of synthetic opals]. *Fizika tverdogo tela*, 1997, vol. 39, no. 2, pp. 392–398.
4. Masalov V.M., Sukhinina N.S., Emel'chenko G.A. Kolloidnye chastitsy dioksida kremniia dlia formirovaniia opalopodobnykh struktur [Colloidal particles of dioxide of silicon for formation the opalopodobnykh of structures]. *Fizika tverdogo tela*, 2011, vol. 53, no. 6, pp. 1072–1076.
5. Umeda G.A., Chueh W.C., Noailles L., Haile S.M., Dunn B.S. Inverse opal ceriazirconia: architectural engineering for heterogeneous catalysis. *Energy Environ. Science*, 2008, vol. 1, iss. 4, pp. 484–486.
6. Ral'chenko V.G., Sovyk D.N., Bol'shakov A.P., Khomich A.A., Vlasov I.I., Kurdiukov D.A., Golubev V.G., Zakhidov A.A. Poluchenie priamykh i invertirovannykh opalovykh matrits iz almaza metodom osazhdeniia iz gazovoi fazy [Receiving straight lines and the inverted opal matrixes from diamond by a sedimentation method from a gas phase]. *Fizika tverdogo tela*, 2011, vol. 53, no. 6, pp. 1069–1071.
7. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid AND Interface Science*, 1968, vol. 26, iss. 1, pp. 62–69.
8. Masalov V.M., Zhokhov A.A., Gorelik V.S., Kudrenko E.A., Shteinman E.A., Tereshchenko A.N., Maksimuk M.Iu., Bazhenov A.V., Zver'kova I.I., Emel'chenko G.A. Trekhmernaiia periodicheskaiia reshetka nanokristallov ZrO₂ v prozrachnoi matritse dioksida kremniia [A three-dimensional periodic lattice of nanocrystals of ZrO₂ in a transparent matrix of dioxide of silicon]. *Fizika tverdogo tela*, 2010, vol. 52, no. 4, pp. 740–745.
9. Orlov R.Iu., Vigasina M.F., Uspenskaia M.E. Spektiry kombinatsionnogo rasseianiia mineralov: spravochnik [Ranges of combinational dispersion of minerals]. Moscow: GEOS, 2007, 142 p.
10. Lowry S., Wieboldt D., Dalrymple D., Jasinevicius R., Down R.T. The use of a Raman spectral database of minerals for the rapid verification of semiprecious gemstones. *Spectroscopy*, 2009, May, vol. 24, iss. 5, pp. 1–7.

11. RRUFF: integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals, available: <http://rruff.info> (accessed 15 June 2017).

Получено 04.09.2017

Об авторах

Колобова Евгения Алексеевна (Пермь, Россия) – студентка Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: e.kolobova.aiesec@gmail.com.

Порозова Светлана Евгеньевна (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: sw.porozova@yandex.ru.

Вохмянин Дмитрий Сергеевич (Пермь, Россия) – научный сотрудник центра порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: dima5907@bk.ru.

About the authors

Evgeniia A. Kolobova (Perm, Russian Federation) – Student, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: e.kolobova.aiesec@gmail.com.

Svetlana E. Porozova (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Materials, Technologies and Construction of Machines, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: sw.porozova@yandex.ru.

Dmitry S. Vokhmyanin (Perm, Russian Federation) – Researcher, Powder Material Science Center, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: dima5907@bk.ru.