

УДК 666.112.8

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А.А. БОЙКО

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П.О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Н.В. БОРИСЕНКО, В.М. БОГАТЫРЕВ

Институт химии поверхности НАН Украины, г. Киев

А.И. ВОЙТЕНКОВ

*Государственное научное учреждение «Институт
прикладной оптики НАН Беларуси»*

В настоящее время существует значительный интерес к изучению оптических свойств хромсодержащих материалов, в частности, кварцевых стекол, низкоразмерных и наноструктурированных композитов в связи с возможностью их применения в лазерной и сенсорной технике, светотехнических приборах, а также в волоконной оптике [1, 2]. Введение ионов хрома в твердотельные аморфные матрицы позволяет получать цветные стекла для светофильтров (зеленые, желтые) [3], обуславливает люминесцирующие эффекты [4], а также придает материалу усилительные или лазерные свойства [5].

Одной из проблем в золь-гель технологии является достижение однородности объемного распределения легирующих компонентов и ультрадисперсных фаз в пористых и уплотненных системах. Важным представляется также влияние лигатур и наполнителей на механизм и кинетику золь-гель реакций. Изучение «поведения» легирующих примесей в золь-гель стеклах, получаемых традиционными методами, показало, что ионы лигатур имеют тенденцию к агрегированию, стремятся образовывать кластеры или островки кристаллической фазы. На стадии влажного геля ионы свободно перемещаются в поровой жидкости и не входят в формирующуюся твердую фазу силикагеля, часто «выдавливаются» на поверхность объемных образцов в ходе усадки пор и термического уплотнения ксерогеля, способствуют кристаллизации матрицы и ухудшают оптические, физико-химические и механические параметры материала, приводят к градиенту свойств. Наличие кластеров и более крупных агломератов примесных ионов нежелательно для люминесцентных стеклообразных материалов, т. к. их наличие приводит к снижению эффективности свечения и уменьшению времени флюоресценции за счет явлений концентрационного тушения. Однако при получении наноструктурированных композитов (ситаллов) явление формирования ультрадисперсных частиц *in situ* заданного химического состава и размеров, равномерно распределенных в твердотельной золь-гель матрице, зачастую является положительным – приводит к улучшению люминесцентных свойств, возникновению эффектов усиления и генерации излучения [5].

В последнее время появился ряд сообщений о создании новых хромсодержащих оптических материалов в пленочном и монолитном виде [6-10]. В частности, в работах [9, 10] описана золь-гель технология синтеза оптических композитов, состоящих из хромсодержащих субмикронных частиц Ca_2GeO_4 , Mg_2SiO_4 , LiScGeO_4 , диспергированных в стеклянной матрице. Показано, что эти материалы обладают сильной люминесценцией, по интенсивности сравнимой с таковой для монокристаллов форстерита и оливина, содержащих ионы Cr^{4+} .

Синтез хромсодержащего кварцевого стекла по золь-гель процессу с использованием в качестве легирующей добавки солей хрома [4] включает в себя следующие этапы: гидролиз ТЭОС в трехкомпонентной системе исходных соединений $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$, взятых в молярном соотношении 1:16:0,01, добавление аэросилов А-175 или А-300, введение соли хрома – $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ее тщательное диспергирование в ультразвуковой ванне, центробежная сепарация для отделения крупных примесей и агломератов, нейтрализация смеси до $\text{pH} = 5,5 \dots 6,5$ раствором аммиака (0,2 N), литье золя в контейнеры, гелеобразование, сушка геля, спекание в муфельной печи и выдержка при температуре 1200°C в течение 1,5...2 часов. Созревание гелей осуществляли в водном растворе соли хрома, концентрация которого соответствовала концентрации ионов в «рассоле», находящемся внутри пор свежеформированного геля [11]. Цель этой операции – повышение однородности распределения примесей по объему заготовки геля.

В кислой среде (начальный золь) дихромат-ионы формируют гидратированные катионы Cr^{3+} [12]:



а при добавлении нейтрализующей щелочи в растворе формируются анионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. При сушке геля хром-ионы движутся вместе с интермицелярной жидкостью к наружным слоям заготовки, в результате концентрация их внутри образца уменьшается, а в объеме образца формируется градиент концентраций легирующей примеси.

Уменьшение градиента концентраций удалось снизить, применяя метод импрегнирования стабилизированных ксерогелей (прокаленных при температурах $600-800^\circ\text{C}$) ацетоновыми или спиртовыми растворами солей с последующим спеканием их до состояния прозрачного окрашенного стекла.

Реакция термического разложения бихромата аммония, проходящая на поверхности пор, при нагреве относится к внутримолекулярным окислительно-восстановительным реакциям [13]:



Использование метода импрегнирования формованных ксерогелей с последующим разложением солей хрома на воздухе позволяет получать в составе стекла ионы хрома, в основном, в трехвалентном состоянии.

Разработанный авторами вариант золь-гель синтеза активированных хром-ионами кварцевых гель-стекол и стеклокерамик (ситаллов) связан с развитием гибридного способа получения оптических материалов [17] и предполагает использование в качестве наполнителей в алкоксидно-формируемые золи модифицированных аэросилов – нанодисперсных кремнеземов, частицы которых содержат монослои ок-

сида хрома в заданной степени окисления с определенной концентрацией и прочно связанных с основой.

Цель нового подхода к созданию хромсодержащих материалов – повышение однородности распределения легирующей примеси по объему образца, улучшение управляемости валентным состоянием ионов хрома в силикатной матрице, возможность формирования в структуре упорядоченных кластеров или наночастиц заданного химического состава и поперечных размеров.

Последовательность операций при синтезе таких материалов остается приблизительно такой же, как и в традиционном способе [4], за исключением того, что ионы хрома вводят в состав золь вместе с модифицированным аэросилом, причем требуемая концентрация легирующей примеси достигается путем введения дополнительного объема чистого аэросила – принцип «разбавления». Для уменьшения степени агломерирования ионов хрома и выпадения осадков гидратов в качестве гелеобразователя использовали растворы гексаметилентетрамина $(\text{CH}_3)_6\text{N}_4$, а спекание высушенных гелей осуществляли в различных атмосферах – на воздухе, в гелии и потоке водорода при температуре 1140-1200 °С. Схема золь-гель синтеза хромсодержащих оптических материалов приведена на рис. 1.

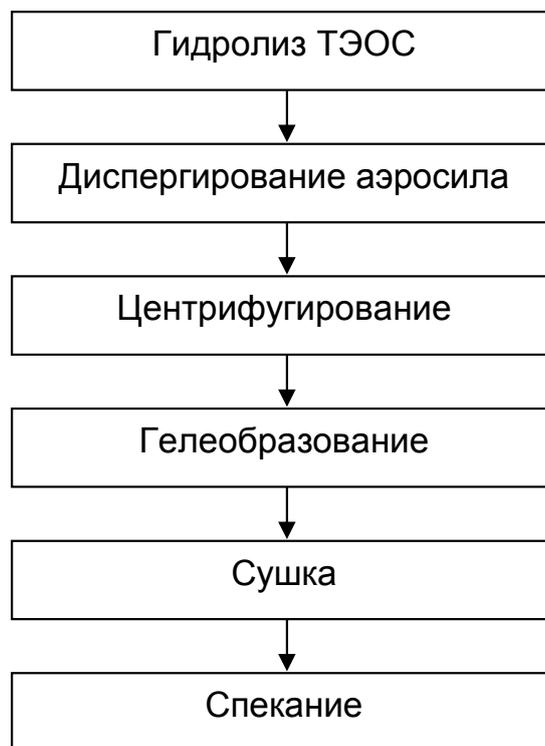


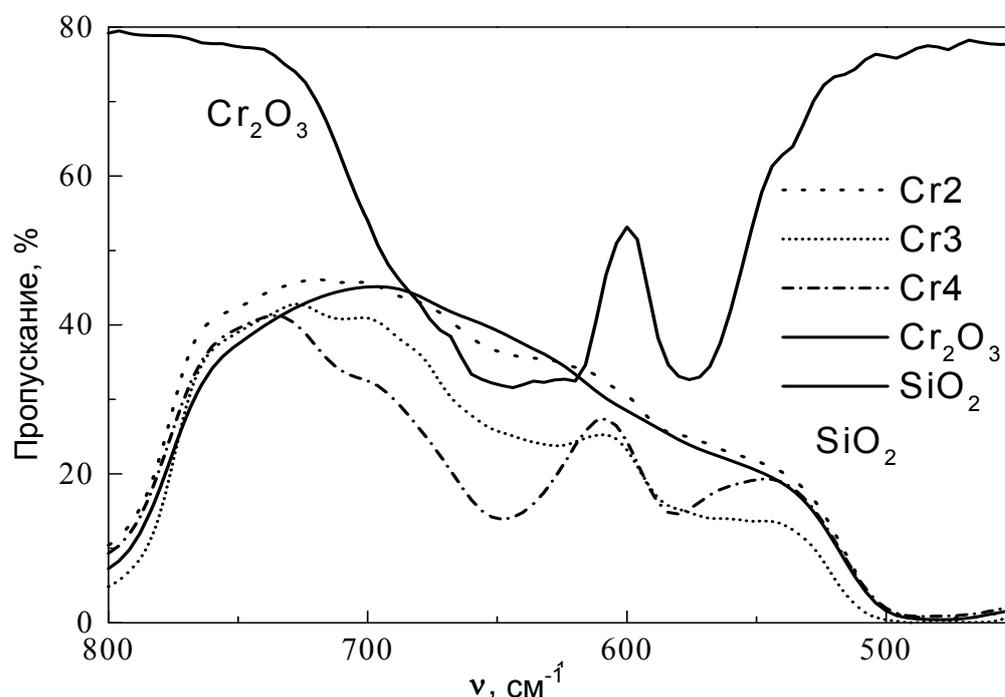
Рис. 1. Схема золь-гель синтеза хромсодержащих оптических материалов

В качестве наполнителя и источника легирующих ионов использованы хромсодержащие кремнеземы (ХК). Высокодисперсные ХК синтезировали последовательной контролируемой адсорбцией паров оксохлорида хрома и гексана на поверхности пирогенных кремнеземов – аэросилов А-300 и А-175. Образующийся темно-коричневый комплекс Этара имеет состав $3\text{CrO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$. Комплекс прочно сорбирован на поверхности и разлагается при нагревании на воздухе с образованием оксидных групп трехвалентного хрома (характеристики ХК приведены в таблице 1).

Характеристики хромсодержащих кремнезёмов

Образец	Концентрация хрома, вес. %	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер кристаллитов Cr ₂ O ₃ , нм
Cr1/A-175	1,3	165	10
Cr2/A-300	0,9	205	11
Cr3/A-300	1,6	202	30
Cr4/A-300	5,1	198	46

При исследовании ХК методом РФА нанесенная фаза идентифицирована как нанокластеры α -Cr₂O₃. В дифрактограммах наблюдается уширение линий фазы оксида хрома, связанное с уменьшением размера кристаллитов. Средний размер кристаллитов рассчитывали по уширению самой интенсивной линии $2\Theta = 33,61$ ($\lambda = 1,54178$) от плоскости (104) по уравнению Шеррера. С увеличением концентрации хрома в образцах от 0,9 до 5,1 % размер хромоксидных нанокластеров увеличивается с 10 до 46 нм. В ИК-спектрах модифицированных кремнезёмов (рис. 2) наблюдаются полосы поглощения при 635 и 575 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям связи Cr-O.

Рис. 2. ИК-спектры SiO₂, Cr₂O₃ и хромсодержащих кремнезёмов

С использованием спектрофотометра, изготовленного на базе спектрального комплекса КСВУ-23, были измерены спектры поглощения гель-стеклол, полученных путем введения в золь соли хрома (NH₄)₂Cr₂O₇, а также с использованием хромсодержащих аэросилол по новой методике – в диапазоне 400-800 нм (рис. 3).

Хром в стеклах может образовывать оксокомплексы с Cr(I), Cr(II), Cr(III), Cr(IV) и Cr(VI) [15]. Первые два придают стеклу фиолетовое окрашивание, Cr(III) и Cr(IV) – зеленое, шестивалентный хром – от желтого до оранжевого. Наиболее полно изучены и легко реализуются в стеклах центры Cr(III). В оксидных стеклах они обычно представляют собой полиэдры $[CrO_6]$, хотя не исключается внедрение хрома в четверной и восьмерной координации. В видимой части спектра указанные центры характеризуются двумя бесструктурными широкими полосами поглощения с максимумами на 470 и 660 нм. Поглощение в области 660 нм придает кварцевому стеклу изумрудно-зеленый цвет.

Кривая поглощения плавленого кварцевого стекла с хромом во многом подобна спектру поглощения Cr-содержащего гель-стекла [16], однако полосы поглощения в гель-стекле являются более диффузными и, скорее всего, характеризуют наличие ионов хрома в нескольких степенях окисления. Кроме того, нельзя исключить и роль большого содержания гидроксил-ионов в данном стекле (до 2500 ppm), также оказывающем влияние на координацию ионов хрома.

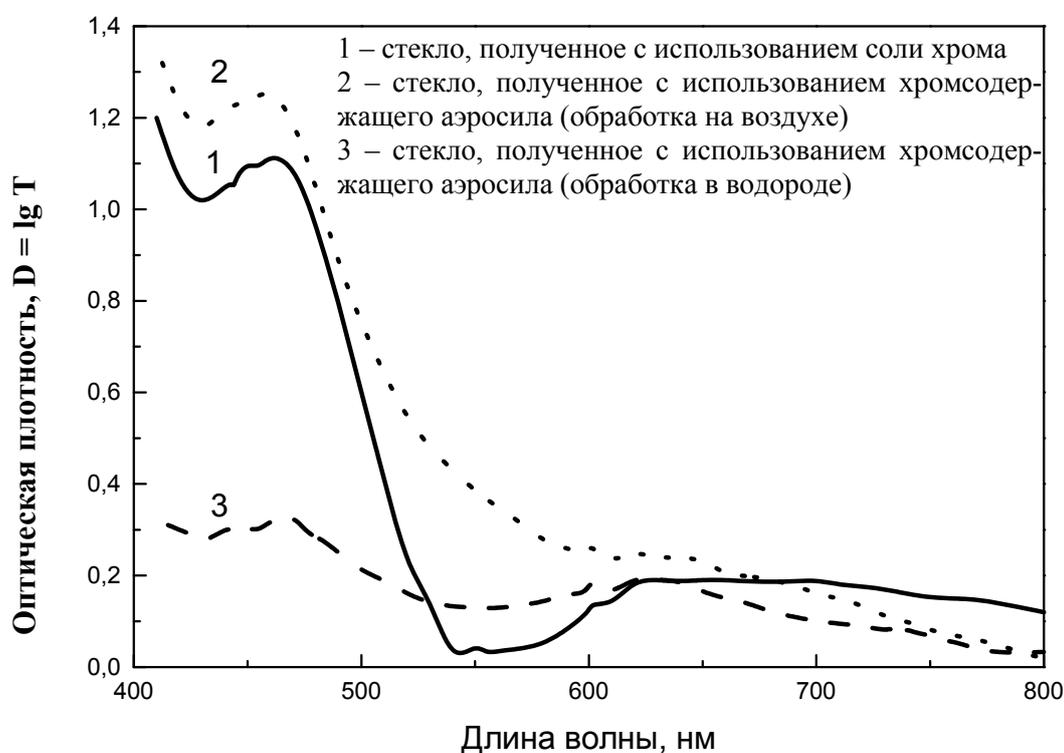


Рис. 3. Спектры поглощения хромосодержащих гель-стекол

Спектры поглощения всех образцов хромосодержащих гель-стекол, снятые в области 1,2 – 2,5 мкм, не продемонстрировали наличия полос ионов Cr^{4+} .

Для измерения однородности распределения примеси легирующего элемента по объему образцов гель-стекол был использован модифицированный рефрактометрический метод сканирования показателя преломления (ПП) по диаметру [17].

Распределение ПП $n(x)$ по поперечному сечению заготовки измерялось с помощью сканирующего волноводного рефрактометра на длине волны $\lambda = 633$ нм. Для этого образцы тщательно полировались. На них из водного раствора желатина наносилась полимерная пленка толщиной несколько микрометров с ПП $n_1 \approx 1,55$, слу-

жившая одновременно иммерсионной жидкостью и волноводным слоем. Образец с пленкой прижимался к измерительной призме из стекла с ПП $n_2 \approx 1,74957$, установленной на столике гониометра ГС5. Световой пучок фокусировался линзой на образец. Погрешность измерения этим методом абсолютного значения ПП эталонных стекол составляла $2 \cdot 10^{-4}$, пространственное разрешение – 10 мкм.

Данные измерений распределения показателя преломления по диаметру образцов приведены на рис. 4.

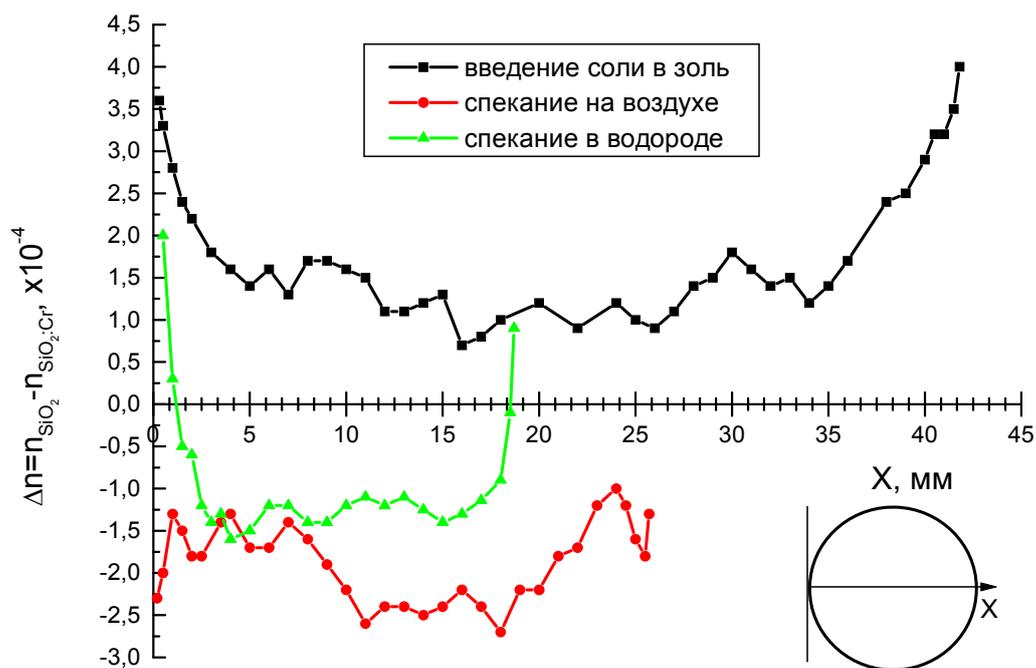


Рис. 4. Распределение показателя преломления по диаметру образцов гель-стекло

Анализ кривых (рис. 4) показывает, что образцы, полученные с использованием модифицированных окисью хрома аэросилов, имеют большую оптическую однородность и, кроме того, демонстрируют повышение n относительно чистого кварцевого стекла, в отличие от образцов, синтезированных традиционным способом. Это связано, по-видимому, с наличием в составе новых стекол наноразмерных кристаллов оксида хрома.

Таким образом, разработана новая технология получения хромсодержащих стеклообразных материалов с использованием модифицированного золь-гель процесса. Исследованы структурно-физические и оптические характеристики синтезированных функциональных материалов. Методом РФА установлено, что хромсодержащие аэросилы, применяемые в качестве наполнителей в коллоидно-кремнеземной системе, представляют собой наноконпозиты, состоящие из агломератов кремнеземных частиц и нанокластеров оксида хрома. С увеличением концентрации хрома в образцах от 0,9 до 5,1 % размер хромосидных нанокластеров увеличивается с 10 до 46 нм.

На основе аэросилов, модифицированных оксидом хрома и хромсодержащих солей, получены оптические композиты, имеющие полосы поглощения в области 470 и

660 нм, что указывает на идентичность получаемых материалов со стеклами, формируемыми из расплава. Методом лазерного сканирования было установлено, что стекла, синтезированные с использованием модифицированных хромсодержащих аэросилов, являются оптически более однородными и демонстрируют повышение ПП относительно чистого кварцевого стекла.

Литература

1. Beecroft L.L., Ober C.K. Nanocomposite Materials for Optical Application //Chem. Materials. – 1997. – Vol. 9. – P. 1302-1317.
2. Дымшиц О.С., Жилин А.А., Чащин С.В. и др. Зеленые и красные стеклокерамические материалы для термостойких светофильтров //Оптико-механическая промышленность. – 1990. – № 1. – С. 43-46.
3. Lunkin S.P., Seredenko M.M., Yakunishkaya A.Ye. Blue and Green Glass Filters of High Colorimetric Purity on Alumina-Lime Basis //Proc. of XVII Int. Congress on Glass, Vol. 5, Special Glasses, Chinese Ceramic Society, Beijing, 1995. – P. 317-320.
4. Deren P.J., Lukowiak E., Suszynska M. et al. Spectroscopic Properties of Cr-Doped Silica Gel-Glasses //Ж. прикладной спектроскопии. – 1995. – Т. 62, № 4. – С. 53-57.
5. Downey K.E., Samson B.N., Beall G.H. et al. Cr⁴⁺: Forsterite Nanocrystalline Glass-Ceramic Fiber //Abstr. of CLEO/QELS'2001, May 6-11, 2001, Baltimore, MD, USA. – P. 211-212.
6. Yanez-Limon J.M., Perez-Roblez J.F., Gonzalez-Hernandez J. et al. Preparation and Characterization of Sol-Gel Glasses Containing Chromium //Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 373. – P. 184-188.
7. Beall G.H., Pinckey L.R. Nanophase Glass-Ceramics //Journ. of Amer. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82, № 1. – P. 5-16.
8. Felice V., Dussardier B., Jones J.K. et al. Cr⁴⁺ Doped Silica Optical Fibers. Absorption and Fluorescence Properties //Europ. Phys. Journ. A.P. – 2000. – Vol. 11, № 2. – P. 107-110.
9. Isaacs L.L., Petricevic V., Wang B.P. et.al. Preparation of Submicron and Micron-Size Cr(IV) Optical Composites //Nanophase and Nanocomposite Materials III-2000. – Vol. 581. – P. 411-414.
10. Devi P.S., Gafney H.D., Petricevich V. et al. Sol-Gel Synthesis and Spectroscopic Characterization of Chromium-Doped Silicate and Germanates //Chemistry of Materials. – 2000. – Vol. 12, № 5. – P. 1378-1385.
11. Патент 1861 Республики Беларусь. МКИ С 03 В 8/02. Способ получения легированного кварцевого стекла /Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. (BY); Заявл. 07.01.1994; Опубл. 30.12.1997.
12. Карапетьянц К.Л. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1991. – С. 223.
13. Карапетьянц К.Л. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1991. – С. 221.
14. Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Плющ Б.В. и др. Высокочистое фторсодержащее кварцевое стекло, полученное золь-гель методом //Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 12. – С. 1525-1530.
15. Deren P.J., Lukowiak E., Suszynska M. e.a. Spectroscopic Properties of Cr-Doped Silica Gel-Glasses //Ж. прикладной спектроскопии. – 1995. – Т. 62, № 4. – С. 53-57.

16. Schultz P.C. Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica //J. Am. Ceram. Soc. – 1974. – Vol. 57, № 7. – P. 309-313.
17. Войтенков А.И., Могилевич В.Н. Об определении профиля показателя преломления маломодовых планарных волноводов //Квантовая электроника. – 1983. – Т. 10, № 10. – С. 2128-2130.

Получено 17.07.2001 г.