

УДК 666.1.031

**КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ  
ЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ТИТАНА И ХРОМА,  
ФОРМИРУЕМЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ****Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А. А. БОЙКО, О. А. СТОЦКАЯ***Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого»,  
Республика Беларусь***В. М. БОГАТЫРЕВ, Л. В. ПЕТРУСЬ, В. Н. СЕМИОШКО***Институт химии поверхности НАНУ, г. Киев, Украина***Введение**

В настоящее время разработка низкотемпературного золь-гель синтеза функциональных материалов является одним из приоритетных направлений в нанотехнологии, поскольку этот метод позволяет получать материалы высокой степени чистоты, требуемого химического состава и заданной морфологии частиц, целенаправленно активированные ионами примесей, а также тугоплавкие и многокомпонентные материалы [1].

Особый интерес представляет применение золь-гель метода для синтеза титано-силикатных систем. Введение в их состав оксидов переходных металлов, в частности, соединений хрома [2] позволяет создавать принципиально новые порошкообразные и монокристаллические материалы, обладающие улучшенными оптическими и спектрально-люминесцентными характеристиками и перспективные для применения в волоконной оптике, лазерной технике, системах защиты ценных бумаг [3].

Оксиды хрома могут вводиться в состав композиционного материала из растворимых солей в форме ионов, а также в виде кластеров или наночастиц, формируемых на поверхности твердых носителей, в частности, на поверхности пирогенных кремнеземов (аэросилов) [4].

В настоящей работе приводятся результаты исследований химического модифицирования поверхности аэросила А-300 оксидами титана и хрома, а также рассматриваются проблемы и перспективы введения полученных титан-, хромсодержащих кремнеземов в качестве наполнителей в коллоидные системы при золь-гель синтезе функциональных материалов, обладающих люминесцентными свойствами.

**Методика синтеза образцов**

Для синтеза модифицированных наночастицами аэросилов были использованы два метода. Первый – формирование на кремнеземе фазы анатаза путем последовательной реакции поверхностных силанольных групп с парами  $TiCl_4$  и  $H_2O$  с дальнейшей термообработкой при температуре 420–480 °С на воздухе. Далее на поверхности кремнезема, содержащего наночастицы оксида титана, осуществляется синтез поверхностных структур  $Cr_2O_3$  при разложении комплекса хлористого хромила с гексаном. Во втором варианте на частицах кремнезема последовательной обработкой парами  $TiCl_4$  и бутилового спирта проводится синтез соединений бутоксититаната, после чего при осаждении хлористого хромила формируются комплексные соединения, содержащие связи  $Ti-O$  и  $Cr-O$ . После проведения процесса термоокисли-

тельной деструкции при 600 °С в воздушной среде из поверхностных соединений на поверхности аэросила образуется твердая фаза кислородных соединений  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ . Экспериментальные образцы Ti-, Cr-содержащих композитов на основе матриц  $\text{SiO}_2$  получали золь-гель методом из гидролизованного ТЭОС и модифицированных соединениями титана и хрома аэросилов по технологии, описанной нами ранее в работе [3].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Методом рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что на поверхности кремнезема формируются нанокристаллы  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и частицы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Средний размер кристаллитов рассчитывали по уширению самой интенсивной линии  $2\Theta=33,61$  ( $\lambda = 1,54178$ ) от плоскости (104) по уравнению Шеррера [5]. Ранее было показано, что с изменением содержания хрома от 0,9 до 5,1 % размер частиц нанокристаллического  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхности агломератов аэросила изменяется от 10 до 46 нм [5].

При проведении спектральных исследований полученных силикатных хром- и титан-хромсодержащих материалов в УФ-, видимом и ИК-диапазонах (рис. 1, рис. 2) установлено, что пики отражения при 420 и 550 нм принадлежат кластерам  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхности частиц аэросила, в то время как на спектрах отражения композиционных структур  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  аналогичные пики носят размытый характер, что указывает на более разупорядоченную структуру оксида хрома.

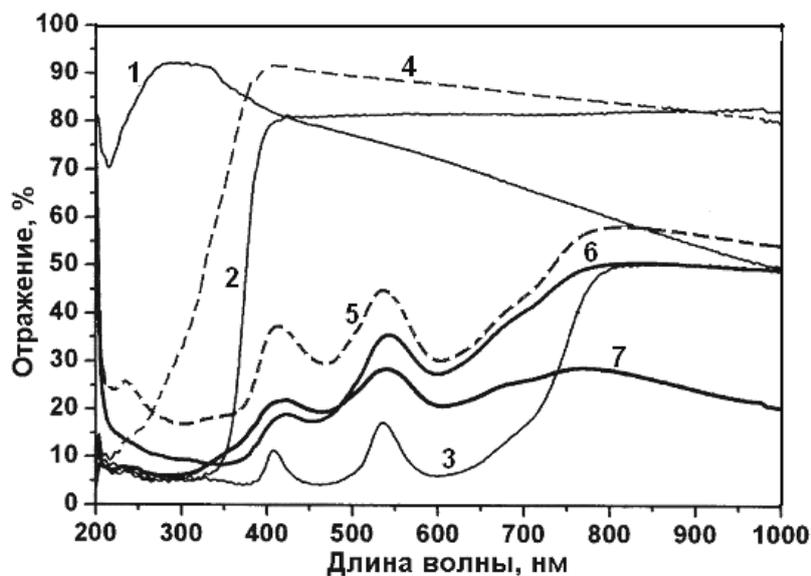


Рис. 1. Спектры диффузного отражения титан- (4), хром- (5) и хром-титансодержащих (6), (7) силикатных материалов в сравнении со спектрами чистых оксидов хрома (3), титана (2) и кремния (1)

В ИК-диапазоне хром-титансодержащие композиционные материалы имеют два пика поглощения — на  $575$  и  $625\text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям связи Cr–O для трехвалентного хрома. В системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  пики в ИК-области слабо выражены, что говорит о разупорядоченности кристаллической структуры  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Данные РФА подтверждают наличие в составе композиционных материалов наноразмерных частиц  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  с размерами 10–46 нм, что соответствует параметрам структурных единиц в составе модифицированного аэросила.

На образцах системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  были проведены исследования с помощью ДТА и ТГА (дериватограф Q-1500D, Паулик, Паулик и Эрдеи, MOM, Будапешт).

На кривой ДГА (рис. 3) наблюдается несколько пиков различной интенсивности (120, 240, 280, 550 °С). Первый пик в области 120 °С (эндотермический эффект) соответствует интенсивному удалению свободной воды из пор геля. Пики в области 240 и 280 °С связаны, по-видимому, с началом процесса разложения органических соединений, а в области более высоких температур стадии окисления органики, десорбции воды и реакции поликонденсации (процесс эндотермический) накладываются друг на друга, о чем свидетельствует выгнутость кривой на участке от 300 до 550 °С.

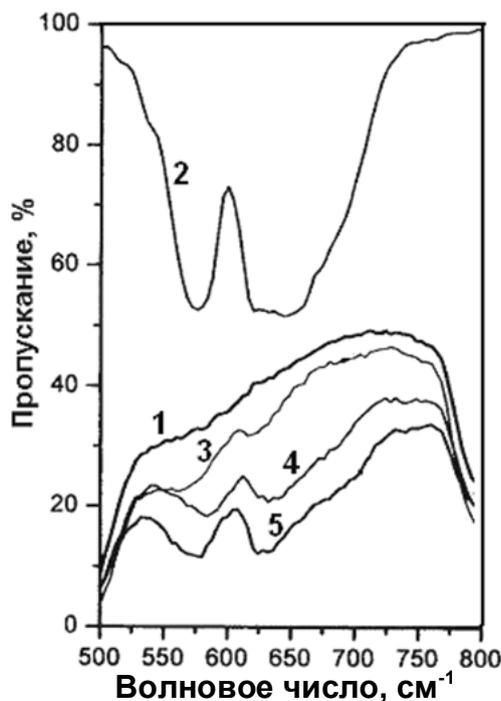


Рис. 2. ИК-спектры хром- (3) и хром-титансодержащих (4), (5) силикатных материалов в сравнении со спектрами чистых оксидов хрома (2) и кремния (1)

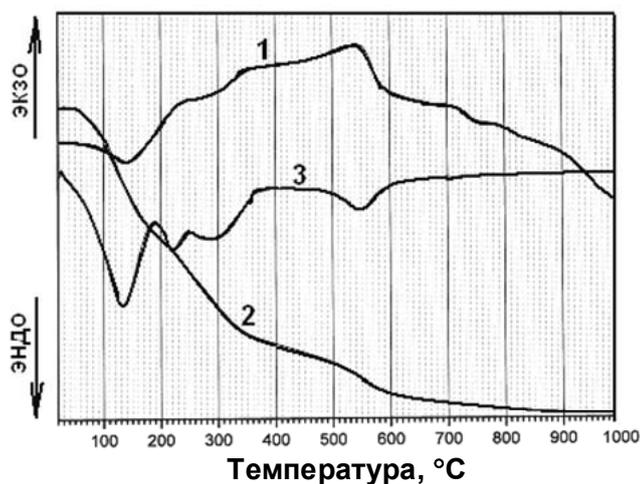
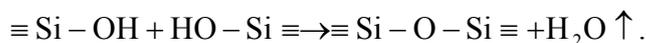


Рис. 3. Кривые ДТА (1), ТГА (2) и ДГА (3) синтезированных образцов композита  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

На кривой ТГА композиционного материала различается несколько участков, связанных с потерей массы образцами и отличающихся скоростью падения массы. Первый участок от 30 до 150 °С связан с испарением свободной воды из состава ге-

ля, второй – от 160 до 600 °С характеризует уменьшение массы за счет выгорания органических компонентов, оставшихся в теле гелеобразного образца (остатки этанола и кремнийорганики) и третий – с относительно небольшим наклоном (от 600 до 1000 °С) характеризует процесс формирования монолитного силикатного геля с выделением конденсационной воды в соответствии с реакцией [6]:



Вода на этом участке выделяется в виде перегретого пара, а гидроксильные группы в количестве 150–2500 ppm «замораживаются» в структуре силикатной сетки.

Удельную поверхность изучали с использованием установки «Акусорб-500» (США) на образцах Ti-содержащих композитов, приготовленных по следующей программе: сушка при 60 °С в термощкафу (5 сут); обжиг образцов в муфельной печи на воздухе при температурах 600, 1000, 1150 °С и выдержка при каждой температуре в течение 2-х часов. После выдерживания при заданной температуре один из образцов серии извлекался и остывал в плотно закрытом кварцевом стакане.

Результаты исследований показывают (рис. 4), что удельная поверхность порошка  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  монотонно убывает с повышением температуры. При 60 °С удельная поверхность наибольшая – около 370 м<sup>2</sup>/г, при 550–600 °С падает до 170 м<sup>2</sup>/г, при 1000 °С – составляет около 100 м<sup>2</sup>/г, а при 1150 °С образец полностью спекается до монолитного беспористого состояния.

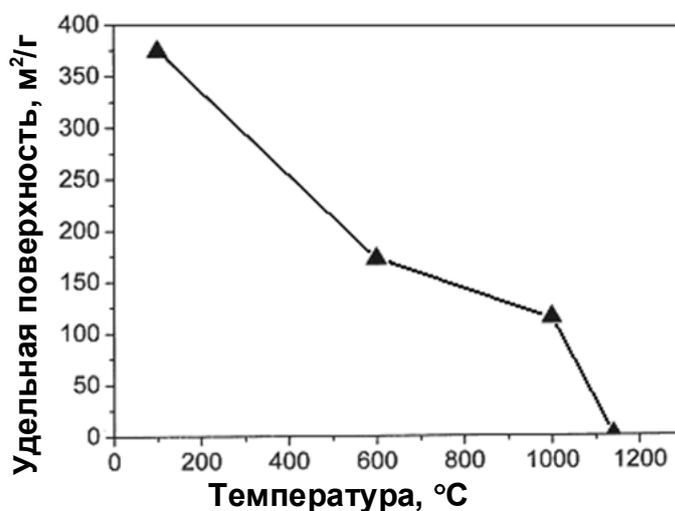


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности порошка  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  от температуры обработки

По данным РФА (ДРОН-3М, ЛОМО, г. Санкт-Петербург) (рис. 5) можно сделать заключение, что при низких температурах система  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  состоит, преимущественно, из аморфных образований (кривая 1). При повышении температуры все более резкими становятся пики, принадлежащие отражениям от плоскостей атомной сетки кристаллических форм диоксида титана – рутила и анатаза (кривые 2 и 3).

Спектр возбуждения порошковых материалов записывали на спектральном комплексе СДЛ-2 в режиме счета фотонов. Спектральное разрешение составляло не более 0,1 нм.

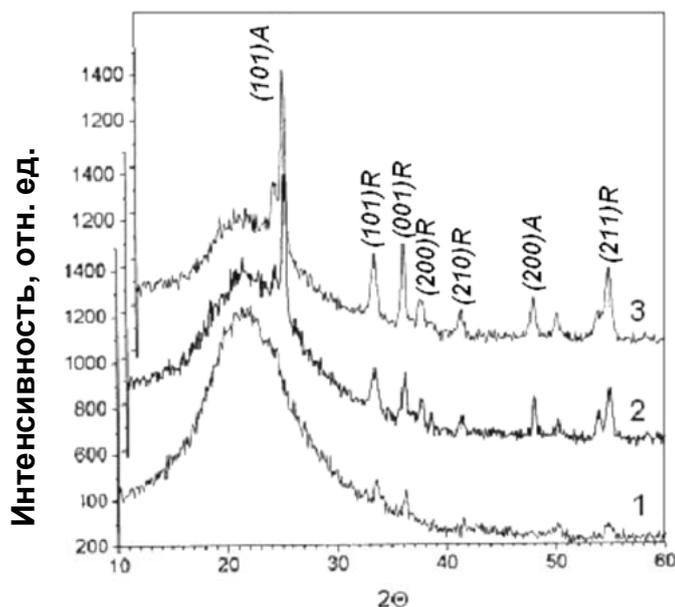


Рис. 5. РФА синтезированных образцов хром-, титансодержащих ксерогелей:  
1 – 60 °С; 2 – 600 °С; 3 – 800 °С

Изучены спектры люминесценции образцов хром-, и титан-хромсодержащих силикатных порошкообразных материалов при возбуждении на длинах волн 420, 410 нм (рис. 6); в обоих случаях наблюдаются узкие бесформенные линии полушириной 20 нм и широкие крылья около 70 нм. Узкая полоса люминесценции с максимумом 615 нм может быть связана с бесфононными переходами  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  вследствие нарушения симметрии окружения за счет дефектов структуры матрицы диоксида кремния при введении наночастиц оксида титана. Установлено, что присутствие ионов титана в составе композиционного материала также увеличивает интенсивность люминесценции титансодержащего материала, активированного ионами хрома по сравнению с материалами  $SiO_2:Cr$ .

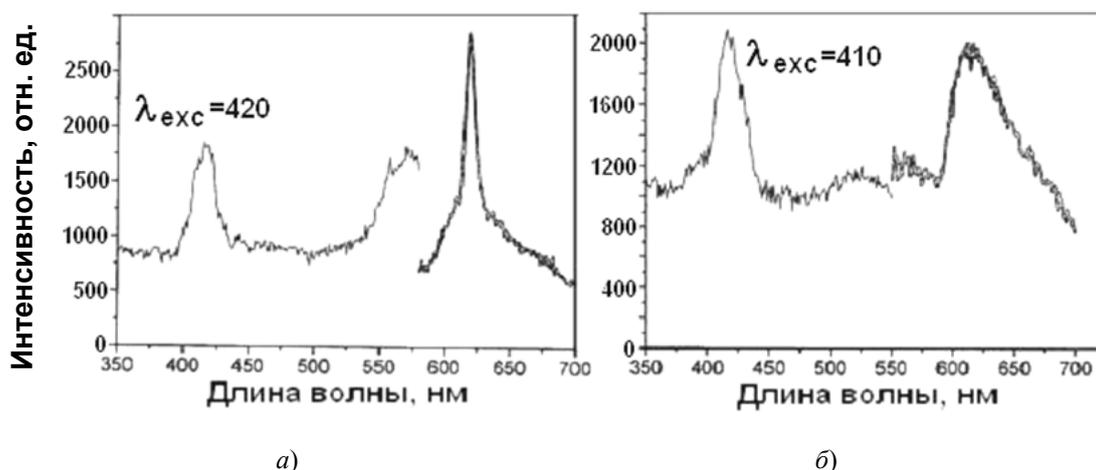


Рис. 6. Спектры люминесценции хромсодержащих образцов:  
а –  $Cr_2O_3/TiO_2/SiO_2$ ; б –  $Cr_2O_3/SiO_2$

### Заключение

На основе хром-титансодержащих наноразмерных композиционных порошков синтезированы гель-стекла, легированные наночастицами оксидов хрома и титана. Изучены спектры дифференциального отражения хром-, титансодержащих кремнеземных материалов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) в сравнении со спектрами соответствующих оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ). Показано, что в модифицированных оксидами хрома и титана аэросилах появляются пики, соответствующие  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , однако более размытые, что указывает на их структурное разупорядочение. Рентгенофазовый анализ и ИК-спектры хром-, титансодержащих кремнеземных образцов, снятые в диапазоне  $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , продемонстрировали наличие пиков, соответствующих наночастицам  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , формируемым на поверхности кремнеземного скелета. Установлено, что присутствие ионов титана увеличивает интенсивность люминесценции в синтезированном материале, активированном ионами хрома по сравнению с материалами  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х05-К136) и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант Ф10/41-2005).*

### Литература

1. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – Boston – N.Y. – Tokyo: Acad.Press., 1990. – 908 p.
2. Borysenko M.V., Bogatyrov V.M., Poddenezhny E.N. et al. Application of chromium-containing silica for synthesizing functional glass-like materials by the sol-gel method // Journ. Sol-Gel Sci. Techn. – 2004. – Vol. 32. – P. 327-331.
3. Золь-гель синтез хромсодержащих функциональных материалов / Е. Н. Подденежный [и др.] // Вестн. ГГТУ им. П. О. Сухого. – 2002. – № 2. – С. 11–18.
4. Керамические нанопорошки для легирования кварцевого золь-гель стекла / В. М. Богатырев [и др.] // Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике: тез. докл. Междунар. конф., Киев, 8–12 сент. 2003 г.; под. ред. В. В. Скороходова. – Киев: ИНТЕМ, 2003. – С. 298.
5. Медьсодержащие нанокompозиты. Синтез и исследование состава / К. В. Запис [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, вып. 11. – С. 89–93.
6. Подденежный, Е. Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла / Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко. – Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого, 2002. – 210 с.

*Получено 03.03.2006 г.*