

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФАЗ

Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Дробышевская Н.Е., Бойко В.А.

*Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого», 246746, г.Гомель, пр-т Октября 48,
fax: (0232) 480344, e-mail: boiko@gstu.gomel.by*

Введение. 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 хром-содержащих оптических материалов в пленочном и монокристаллическом 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+} .

Для получения высокодисперсных порошков форстерита перспективна золь-гель технология, широко распространяющаяся в последнее время благодаря простоте и доступности используемых реагентов и оборудования [11]. Применение этого метода дает возможность снизить температуру синтеза ультрадисперсных порошков сложного состава, применять различные способы легирования кристаллических фаз, позволяет контролировать морфологию и фазовый состав материала [12, 13].

Экспериментальная часть. Для синтеза активного форстеритового порошка, а также монокристаллических образцов форстеритсодержащих материалов, были использованы аэросилы и соли магния, в частности – хлорид магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Хлорид магния выбран в качестве магнийсодержащего компонента ввиду его экологической малоопасности,

доступности и экономических факторов. В качестве кремнийсодержащих соединений для синтеза форстерита и монолитов, содержащих оптически активные частицы были выбраны – аэросил А-380, производства Калушского химического завода (Украина) и золь SiO_2 содержащий 6% твердой фазы (средний размер наночастиц SiO_2 – 12,3нм), полученный путем ионного обмена из раствора метасиликата натрия (жидкого стекла) в ИОНХе НАНБ (г.Минск)

Для интенсификации процесса синтеза форстерита, дезагломерирования частиц аэросила А-380 была использована ультразвуковая активация, совмещенная с механическим перемешиванием реакционной смеси ($W=400\text{Вт}$, $f=22\text{кГц}$). Время обработки составляло 30-40мин. В качестве гелеобразователя в системе с аэросилом был использован 20% раствор поливинилового спирта (ПВС) в дистиллированной воде.

Последовательность операций синтеза форстерита из аэросила и хлорида магния приведена на рис. 1.

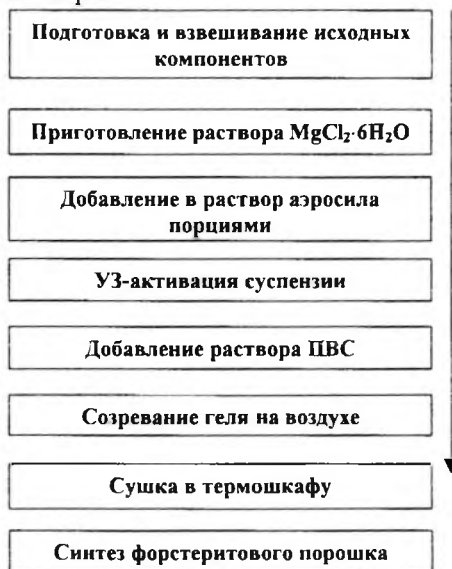


Рис. 1. Схема синтеза порошка форстерита из аэросила А-380 и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Поливиниловый спирт (ПВС) используется для получения однородного геля, кроме того при термообработке и разложении ПВС создаются условия, способствующие дезагломерированию синтезированного порошка форстерита. ПВС начинает плавиться с последующим разложением в интервале температур 30-630⁰С особенно интенсивно при 340-360⁰С. На кривой ДТА появляются эндоэффекты при 350 и 440⁰С., связанные с окислением продуктов деструкции, а при 630⁰С отмечен экзоэффект, относимый к деструкции окисленного остатка [11].

Известно [14], что MgCl₂·6H₂O при нагреве вначале теряет физически связанную воду (30-100⁰С), в дальнейшем уходит кристаллогидратная вода в несколько этапов: первые две молекулы в интервале температур 100-120⁰С, вторые две молекулы – 170-210⁰С, далее следует разложение до гидроксидхлорида (290-310⁰С) и, наконец, при температуре, превышающей 485⁰С образуется оксид магния. Эти химико-термические превращения можно выразить следующей упрощенной схемой:

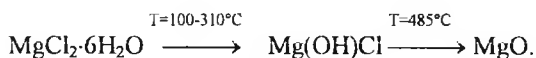


Схема синтеза форстеритового порошка с использованием в качестве источника диоксида кремния золя SiO₂ практически идентична приведенной на рис. 1, за исключением того, что хлорид магния и ПВС вводят в жидкий золь, соответственно в стехиометрическом соотношении (MgCl₂·6H₂O) и ПВС в количестве, соответствующем получению 20% раствора. Перемешивание также осуществляют с использованием активации ультразвуком.

Получение монолитных нанокompозитов, содержащих оптически активные частицы форстерита, легированные ионами хрома (Mg₂SiO₄·Cr^{3+/4+}) на основе силикатных золь-гель матриц, производится следующим образом.

Гидролиз ТЭОС проводили во фторопластовом стакане при соотношении компонентов $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl}$ равном 1 : 14 : 0,01 в течение 30 мин. Далее по порциям добавляется аэросил А-380 до содержания твердой фазы 10-12% в композиционном коллоиде. Ультразвуковое диспергирование проводили с использованием установки УЗО-025, на частоте 18кГц, мощностью 250Вт, в течение 40 мин, а центробежную сепарацию в центрифуге ЦС-6М на скорости вращения 1500об/мин в течение 30 мин. Полученный композиционный золь имеет $\text{pH}=2,5$. Наноразмерный порошок $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+/4+}$ вводят в золь порциями при механическом и УЗ-перемешивании, поднимается pH до 8-9 ед. с помощью ПАВ. После диспергирования золь разливается в пластиковые формы и подвергается самопроизвольному гелеобразованию при стоянии на воздухе в течение нескольких часов. Далее чашки Петри с гелем помещаются в сушильный шкаф и дегидратируются при температуре $60\pm 5^\circ\text{C}$. После сушки до постоянной массы, образцы подвергаются термической обработке и при температурах 600, 800, 1000, 1200°C .

В процессе сушки образцы ксерогелей подвергаются усадке по трём координатным осям в соответствии с графиком, представленным на рис. 2.

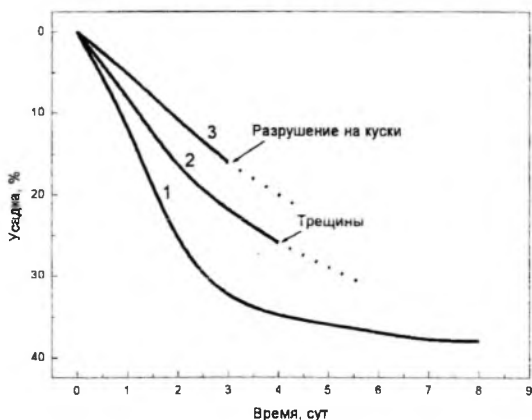


Рис. 2. Зависимость процесса усадки дисковой заготовки образцов ксерогелей с наполнителем $\text{Mg}_2\text{SiO}_4/\text{Cr}^{3+/4+}$ от концентрации кристаллической фазы:

1-5% мас; 2-7,5% мас; 3-10%мас.

Из рассмотрения кривых усадки можно сделать вывод, что при повышении концентрации твёрдой фазы наполнителя (форстерита, легированного хромом) наличие твёрдых кристаллических частиц в системе препятствует контракции кремнезёмного скелета, что, в случае повышенных концентраций наполнителя приводит к растрескиванию или даже полному разрушению заготовки на отдельные фрагменты.

Для синтеза пирогенного кремнезема, содержащего наноразмерные частицы $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, были использованы два метода. В одном случае - это формирование на кремнеземе комплекса хлористого хромилла с гексаном, разложением которого синтезировали поверхностные структуры Cr_2O_3 . Во втором случае на частицах кремнезема формировали оксиды хрома последовательной обработкой соединений с хлористым хромиллом. Термоокислительной деструкцией на воздухе при $600\text{ }^\circ\text{C}$ из поверхностных соединений формировалась фаза кислородных соединений хрома (+3).

Методом РФА модифицирующая фаза кремнезема определена как $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Средний размер кристаллитов рассчитывали по уширению самой интенсивной линии $2\Theta=33,61$ ($\lambda=1,54178$) от плоскости (104) по уравнению Шеррера. С изменением содержания хрома от 0,9 до 5,1 % размер частиц нанокристаллического Cr_2O_3 изменяется от 10 до 46 нм. На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов кремнезема с различным содержанием хрома.

Модифицированные наночастицами оксида хрома аэросилы были использованы в качестве наполнителей в алкоксидные золи с целью формирования нанокомпозитов с однородным распределением оптически активных фаз по объему.

Заключение. Проведен анализ процессов синтеза форстерита в порошкообразном виде с использованием коллоидно-химических методов. Установлено, что наиболее приемлемой в технологическом плане является схема получения порошка Mg_2SiO_4 с использованием в качестве источника

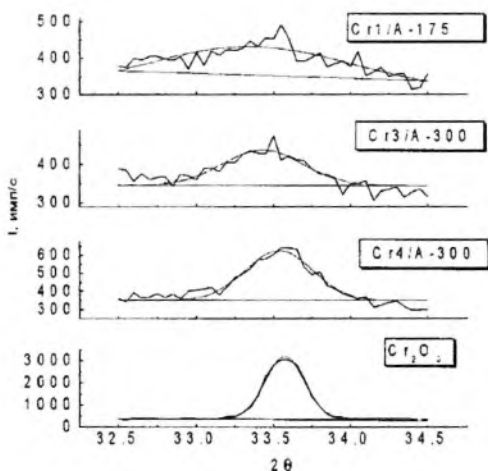


Рис. 3. Рентгенограммы α -Cr₂O₃

диоксида кремния промышленного кремнезема – аэросила А-380, с размером первичных частиц 7-10нм, а в качестве источника оксида магния – MgCl₂·6H₂O. Проведены экспериментальные исследования синтеза геля, содержащего вышеуказанные соединения в поливиниловом спирте. Проведена термообработка смеси путем последовательной сушки в термощкафу при 30-60⁰С и обжига при температуре 600-1000⁰С. Получен дезагрегированный порошок серого цвета. Сняты ИК-спектры аэросила А-380, термообработанного при температурах 20-400⁰С. Проведен анализ ИК-спектров.

Апробирована технология формирования композитов SiO₂-Mg₂SiO₄/Cr^{3+/4+} на основе композиционной коллоидно-кремнеземной системы, состоящей из гидролизата ТЭОС, агрегатов аэросила А-380 и первичных частиц А-380. Установлены зависимости скорости гелеобразования от концентрации введённого ПАВ, величины усадки дисковых образцов от времени при постоянной температуре сушки.

С использованием метода РФА модифицирующая фаза кремнезема определена как α -Cr₂O₃. Средние размеры кристаллитов, рассчитанные по уширению самой интенсивной линии 2 Θ =33,61 (λ =1.54178) от плоскости

(104) по уравнению Шеррера, показали, что при изменении содержания хрома от 0,9 до 5,1 % размер частиц нанокристаллического Cr_2O_3 изменяется от 10 до 46 нм.

Список литературы

1. Вееcroft L.L., Ober C.K. Chem. Materials. **9**, 1302 (1997).
2. Дымшиц О.С., Жилин А.А., Чашин С.В. и др. Оптико-механическая промышленность. №1, 43 (1990).
3. Lunkin S.P., Seredenko M.M., Yakunishkaya A.Ye. Proc. of XVII Int. Congress on Glass, / Special Glasses, Chinese Ceramic Society, (Beijing, 1995), **5**, 317.
4. Deren P.J., Lukowiak E., Suszynska M. et al. ЖПС. **62**, 53 (1995).
5. Downey K.E., Samson B.N., Beall G.H. et al. Abstr.: CLEO/QELS'2001, (May 6-11, 2001, Baltimore, MD, USA.). 211.
6. Yanez-Limon J.M., Perez-Roblez J.F., Gonzalez-Hernandez J. et al. Thin Solid Films. **373**, 184 (2000).
7. Beall G.H., Pinckey L.R. J. Amer. Ceram. Soc. **82**, 5 (1999).
8. Felice V., Dussardier B., Jones J.K. et al. Europ. Phys. J. A. P. **11**, 107 (2000).
9. Isaacs L.L., Petricevic V., Wang B.P. et.al. Nanophase and Nanocomposite Materials III-2000. **581**, 411.
10. Devi P.S., Gafney H.D., Petricevich V. et al. Chemistry of Materials. **12**, 1378 (2000).
11. Андрианов Н.Т., Стрельникова С.С., Дегилец С.М., Федорова С.Ю. Стекло и керамика. **6**, 16 (2002).
12. Park D.G., Duchamp J.C., Duncan T.M., Burlitch J.M. Chem. Mater. **11**, 1990 (1994).
13. Kazakos A., Komarneni S., Roy R. Mat. Letters. **9**, 405 (1990).
14. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ, 1988. – Т.2. – С.627-630.
15. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Борисенко Н.В. и др. Вестник ГТТУ им. П.О.Сухого. **2**, 11 (2002).