

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ В ТЕХНОЛОГИИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ¹, А.А. БОЙКО¹, В.А. БОЙКО¹, П.В. БОРИСЕНКО²,
В.М. БОГАТЫРЕВ²

¹Томельский государственный технический университет им. П.О. Сухого
²Институт химии поверхности РАНУ

Разработаны новые варианты синтеза модифицированных ионами переходных металлов и редкоземельных элементов ультрадисперсных кремнезёмов, являющихся исходными материалами для получения кварцевых гель-стекол и стеклокерамик (ситаллов). Цель нового подхода к созданию модифицированных материалов – управляемое введение ионов активаторов в кремнезём на различных стадиях их переработки, создание возможности формирования в структуре упорядоченных по размеру кластеров или наночастиц заданного химического состава.

В качестве модельной системы была выбрана система кремнезём – оксид хрома. Высокодисперсные хромсодержащие кремнезёмы (ХК) синтезировали последовательной контролируемой адсорбцией паров оксохлорида хрома и гексана на поверхности пиролизованных кремнезёмов – аэросилов А-300 и А-175. Образующийся темно-коричневый комплекс Эгара имеет состав $3\text{CrO}_3\text{Cl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$. Комплекс прочно сорбирован на поверхности и разлагается при нагревании на воздухе с образованием оксидных групп трехвалентного хрома.

При исследовании ХК методом РФА нанесенная фаза идентифицирована как нанокластеры $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. 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 наблюдаются полосы поглощения при 635 и 575 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям связи Cr-O. С использованием ХК получены высокооднородные стекла и ситаллы, содержащие наноразмерные частицы оксида хрома.

Одним из вариантов получения ультрадисперсных порошков легированных ионами редкоземельных элементов является жидкофазный золь-гель синтез с использованием фторсодержащих растворов. Использование добавок фторида аммония в золь-гель синтезе приводит к получению частично-обезвоженных, слабо-агрегированных порошков, состоящих из наночастиц сферической формы с узким распределением по размеру.

Изучено влияние ионов Er^{3+} и F на условия формирования коллоидов субмикронных порошков сложного состава. Показано, что щелочная среда, создаваемая гидролизом ГМГА и, частично гидролизом NH_4F , не приводит к выпадению гидроксида эрбия в виде осадка, а в результате реакции гидролиза и поликонденсации ГЭОС в щелочной среде, образуются сферические частицы диоксида кремния, легированные совместно ионами Er^{3+} и F⁻. Наличие ионов фтора в растворе и в составе ксерогеля приводит к замещению гидроксил-ионов на фтор и частичному обезвоживанию (дегидроксилированию) получаемых порошков. Методами РЭМ подтверждено формирование в системе $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{O} - \text{iPr}$ при больших разбавлениях сферических, слабоагломерированных частиц плотного строения. С использованием синтезированных субмикронных порошков сложного состава получено прозрачное кварцевое стекло, активированное ионами эрбия.