

Список использованных источников

1. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986, 312 с.
2. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972, 600 с.
3. Сверхмелкое зерно в металлах / Под ред. Л.К. Гордиенко. М.: Металлургия, 1973, 384 с.
4. Kashyap B.P., Tangri K. // *Acta Materialia*. 1997. V. 45. P. 2383–2395.
5. Meyers M., Andrade U., Chokshi A. // *Met.Mat.Trans.A*. 1995. V. 26A. P. 144.
6. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. и др. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. — Новосибирск: Наука, 1990, 255 с.
7. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы — УрО РАН, 2003, 279 с.
8. del Valle J.A., Carreno F. a.o. // *Acta Mater*. 2006. V. 54. P. 4247–4259.
9. Sergueeva A.V., Stolyarov V.V. a.o. // *Scripta Mater*. 2001. V. 45. P. 747–752.
10. Furukawa M., Iwahashi Y. a.o. // *Acta Mater*. 1997. V. 45. P. 4751–4757.
11. Conrad H. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. V. 341. P. 216–228.
12. Schafner E., Kerber M.B. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V. 462. P. 139–143.
13. Поздняков В.А. // ФММ. 2003. Т. 96. С. 114–128.
14. Kim W.J., An C.W., Kim Y.S., Hong S.I. // *Scr. Mater*. 2002. V. 47. P. 39–44.
15. Munoz-Morris M.A., Garcia Oca C. a.o. // *Scr. Mat*. 2003. V. 48. P. 213–218.
16. Barnett M.R., Keshavarz Z. a.o. // *Acta Mater*. 2004. V. 52. P. 5093–5103.
17. Kim W.J., Hong S.I., Kim Y.S. a.o. // *Acta Mater*. 2003. V. 51. P. 3293–3307.
18. Yamashita A., Horita Z., Langdon T.G. // *Mat.Sci.Eng*. 2001. V. 300. P. 142–147.
19. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
20. Estrin Y., Kim H.S., Nabarro F.R.N. // *Acta Mater*. 2007. V. 55. P. 6401–6407.
21. Андреевский Р.А., Глезер А.М. // ФММ. 2000. Т. 89. С. 91–112.
22. Messersmaeker J. De., Verlinden B. a.o. // *J. Mater.Let*. 2004. V. 58. P. 3782.
23. Gutierrez-Urrutia I. a.o. // *Acta Mater*. 2000. V. 55. P. 1319–1330.
24. Degtyarev M., Chashchukhina T. a.o. // *Acta Mater*. 2007. V. 55. P. 6039–6050.
25. Wei W., Chen G., Wang J., Chen G. // *Rare Metals*. 2006. V. 25. P. 697–708.

УДК 666.1.002.34/35

Е.Н. Подденежный¹, А.А. Бойко¹, О.А. Стоцкая¹, Н.Н. Химич²

ЗОЛЬ – ГЕЛЬ СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

¹УО «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого»

г. Гомель, Беларусь

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

г. Санкт-Петербург, Россия

The synthesizing method of optical silica glass with introducing in sol-gel system rare-earth elements salts and aerosil A-380 was developed.

The experimental samples of nanocomposite glasses doped with erbium, ytterbium and lutetium ions which intensive luminescence in IR region spectra in wide of interval concentrations of lanthanides were received.

Введение

Из анализа литературных данных по золь–гель процессам [1] можно сделать заключение, что к настоящему времени достигнуты значительные успехи в разработке физико-химических основ синтеза функциональных материалов из коллоидных форм кремнезема, а именно ультрадисперсных порошков, тонких пленок и прямого неорганического волокна. Особое внимание уделяется начальным стадиям золь–гель процесса — изучению реакций гидролиза кремнийорганических соединений, поликонденсации и способам формирования высокопористых матриц диоксида кремния небольшого размера.

Однако при получении объемных стеклообразных материалов, легированных наночастицами переходных и редкоземельных элементов, существует ряд проблем. Основной из них является вероятность растрескивания формованного кремнегеля в ходе термических обработок — сушки и спекания вследствие больших усадок и неоднородностей структуры.

Особый интерес вызывают проблемы синтеза нанокomпозитных материалов, полученных золь–гель методом, из-за значительного влияния примесей РЗЭ, их кластеров и агломератов наночастиц на оптические, спектрально-люминесцентные и технические характеристики.

Целью работы является систематическое исследование процессов синтеза функциональных материалов на базе коллоидных форм кремнезема с использованием наполнителей в коллоидные системы — пирогенных кремнеземов (аэросилов), а также солей РЗЭ и их комплексов с фосфатными функциональными группами.

Экспериментальная часть

В НИЛ ТХН ГГТУ им. П.О. Сухого разработана технологическая схема золь–гель синтеза оптически прозрачных пористых и монокристаллических кремнеземных матриц, содержащих фосфатно-лантаноидные комплексы (рис. 1).

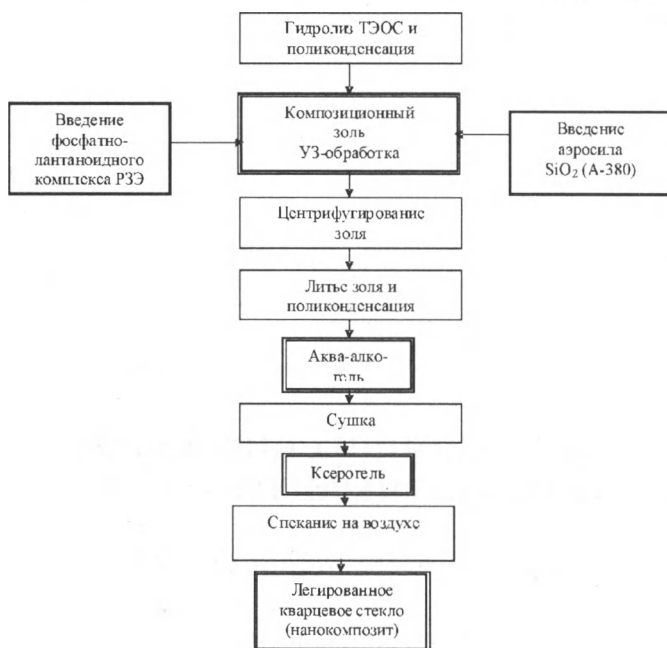


Рис. 1. Принципиальная схема технологического процесса синтеза силикатных материалов, содержащих фосфатно-лантаноидные комплексы, модифицированным золь–гель методом

Для создания гомогенных силикатных матриц с оптимальными параметрами (формирование цельных гелевых заготовок, получение заданной пористости ксерогеля, оптическое качество стекла и т.п.) определяющую роль играет тип и количество вводимого твердого наполнителя — порошка SiO_2 (аэросила) со средним размером зерна в водной суспензии порядка 5–15 нм [2]. Основная отличительная черта аэросилов — высокая удельная поверхность. Были изучены три типа аэросила: А-175, А-300, А-380 (удельная поверхность 175, 300 и 380 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно). Экспериментально определено оптимальное мольное отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{аэросил}$. Оно составляет порядка 20. При отношении $\text{H}_2\text{O} / \text{аэросил} \leq 15$ мольное отношение аэросил / вода в золе составляло порядка 1/30.

Фосфатно-лантаноидные комплексы вводятся в коллоидную систему на

стадии 2 — перед УЗ активацией с механическим перемешиванием с помощью фторопластовой мешалки.

После 3 этапа (центрифугирование, рис. 1) плотность всех зольей находилась в пределах 1,04–1,05 г/см³. Время хранения зольей в холодильнике ($T = +3\text{ }^{\circ}\text{C}$) до перехода в состояние геля (твердой фазы, получающейся в результате полимеризации продуктов гидролиза ТЭОС) составляло около 18–21 дня (при концентрации катализатора 0,5 ммоль/л золь). Количество вводимого аэросила варьировалось от 0,5 до 1 моль (с шагом в 0,25 моль относительно 1 моль ТЭОС).

Установлено, что при спекании ксерогелей, полученных из зольей, имеющих молярное отношение аэросил / ТЭОС = 0,5, вспенивается до 100 % образцов. При отношении аэросил / ТЭОС = 0,75–80 % (не зависимо от марки аэросила). При отношении аэросил / ТЭОС = 1 — вспенивается 5–10 %. Уплотнение ксерогелей проводилось на воздухе при $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 мин. В качестве кислоты гидролиза ТЭОС использовали азотную кислоту. Это позволило увеличить концентрацию катализатора в конечном золе до 0,5–1 ммоль/л. Оптимальное качество (оценивалось по количеству видимых дефектов) имели золь–гель стекла (ЗГС), сформированные на основе аэросила А-380.

Для получения заготовок пористых ксерогелей дисковой и цилиндрической формы была разработана технологическая схема изготовления экспериментальных образцов, состоящая из следующих этапов: 1 — формирование стабильного высококонцентрированного золя, 2 — дестабилизация золя, 3 — промывка сформированного геля в воде, 4–5 — сушка и дегидроксилирование с последующим спеканием до состояния монолитного образца (этап 6). Процесс синтеза золя осуществляли следующим образом: к 1 эквиваленту тетраэтоксисилана (ТЭОС) добавляли 15 эквивалентов воды, содержащей 0,01 н. HNO_3 . Эмульсию перемешивали до полной гомогенизации (1 ч) и добавляли к полученному раствору 0,4 эквивалентов аэросила А-380. Суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч при интенсивном перемешивании и удаляли крупные частицы центрифугированием. Полученный золь разделяли на четыре равные части и к каждой добавляли растворы солей РЗЭ или комплексов солей РЗЭ в 5 мл этанола.

В результате были получены четыре золь–гель системы, содержащие добавки редкоземельных элементов (табл.). Термическая обработка прекурсоров сопровождается выгоранием органических частей молекул и к образованию кластеров фосфатов редкоземельных элементов, гомогенно распределенных в матрице кварцевого стекла [3]. Размер этих кластеров можно оценить исходя из данных по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения на синтезированных стеклах. Средний размер обнаруживаемых неоднородностей равен 2–4 нм.

Табл.

Количество добавок солей РЗЭ, вводимых в золь–гель системы

№ золь–гель системы	Масса добавок (мг)			
	Хлорид эрбия	Хлорид иттербия	Хлорид лютеция	Триалкил–фосфат
IV	20	40	–	–
V	20	40	–	500
VI	20	–	40	–
VII	20	–	40	500

В случае кремнеземных стекол, синтезированных путем простого введения солей лантаноидов в золь–гель систему, размер неоднородностей увеличивается до 5–7 нм. Это ни как не сказывается на механических и микроморфологических особенностях структуры, однако является фатальным для люминесцентных свойств синтезированных стекол.

Перспективы использования органических комплексов металлов в виде органо-неорганических гибридов связаны с возможностью образования на их основе надмолекулярной органической структуры. Такие системы представляют большой интерес как с точки зрения исследования

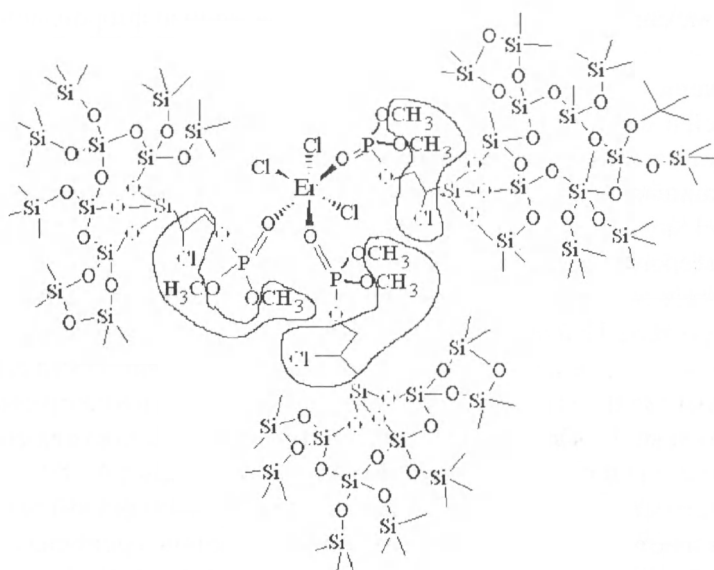


Рис. 2. Органо-неорганический гибриды в системе трис(триалкилфосфатный) комплекс эрбия – кремнезем

разцы нанокомпозитных стекол, допированных эрбием и иттербием, которые обладают интенсивной люминесценцией в инфракрасной области спектра ($\lambda_{\text{изл}} = 1,5$ мкм) в широком интервале концентраций лантаноидов (0,1–1,0 мас. %), в то время как материалы, полученные обычным допированием кремнезема растворами солей РЗЭ, вообще не проявляют люминесцентных свойств.

В ходе исследований установлено, что ключевым условием получения монолитных кремнеземных стекол из органо-неорганических гибридов является добавление в исходную золь-гель систему аэросила А-380. Указанный реагент необходим для формирования гелей с пораками достаточно большого размера. Это позволяет предотвратить разрушение монолитных стекол в результате выделения избыточной поверхностной энергии в процессе спекания образцов.

Заключение

1. Для золь разработанного состава определено значение pH, при котором происходит формирование однородной гелевой (ксерогельной) заготовки (pH = 6,5);
2. Получен ряд ксерогельных матриц различного объема в виде дисков и цилиндров ($V = 1\text{--}10$ см³).
3. Сформирован ряд коллоидных систем различного состава, для которых определено оптимальное мольное отношение ТЭОС/Н₂О/аэросил = 1/30/1.
4. Установлена зависимость между применяемыми в качестве твердого наполнителя марками аэросила, типом кислоты гидролиза ТЭОС и качеством формируемого нелегированного золь-гель стекла
5. Разработана технологическая схема золь-гель синтеза оптически прозрачных пористых и монолитных кремнеземных матриц, содержащих фосфатно-лантаноидные комплексы.

Работа выполнена в соответствии с заданиями совместного проекта БРФФИ № X08P-108 и РФФИ № 08-03-90022-Бел_а.

Список использованных источников

1. Подденежный, Е.Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла / Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко // Монография. — Гомель: УО «ГГТУ им. П.О. Сухого», 2002. — 210 с.
2. Химич Н.Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла, активированного РЗЭ / Н.Н. Химич [и др.] // Физ. и хим. стекла. — 2007. — Т. 33, № 2. — С. 210–215.
3. Химич Н.Н. Синтез и оптические свойства наногрибидов в системе кремнезем — триамидофосфатные комплексы лантаноидов / Н.Н. Химич [и др.] // ЖПХ. — 2006. — Т. 79, № 11. — С. 1789–1794.

механизмов их фазового разделения, так и с точки зрения реализации принципиально новых функциональных (фотофизических и электрохимических и др.) свойств, не достижимых для растворов органических соединений и обычных наногрибидов. В данном случае для рассматриваемой системы, скорее всего, может быть применима модель пространственного гибрида, построенного на принципах взаимопроникающих структур, органическая сетка которых образована молекулами, связанными системой сопряженных кратных связей [4] (рис. 2).

Полученные разработанным способом введения в золь-гель систему золей оксидов РЗЭ позволили получить экспериментальные об-