

НАНОКОМПОЗИТЫ «ДИОКСИД КРЕМНИЯ – ОКСИД ЖЕЛЕЗА», ФОРМИРУЕМЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Бойко А.А.¹, Подденежный Е.Н.¹, Стоцкая О.А.¹, Богатырев В.М.², Гаевая М.В.²

¹УО «Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого»,
246746, г. Гомель, пр-т Октября 48, Беларусь

²Институт химии поверхности НАН Украины, г.Киев, Украина

Наночастицы $3d$ – металлов и их оксидов (Fe, Co, Ni), диспергированные в диэлектрические матрицы, обладают повышенным магнитным моментом и коэрцитивной силой, сдвигом петли гистерезиса, а также многообразием интересных магнитооптических свойств [1], что позволяет использовать их в качестве оптических переключателей, затворов, волноводов и устройств магнитной записи высокой плотности.

Аморфный диоксид кремния SiO_2 , как наиболее важный диэлектрический материал современной электроники, широко используется в качестве основы для диспергирования металлических и оксидных наночастиц. В работе [2] показано, что магнитные и оптические свойства нанокompозита $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ в значительной степени зависят от размеров и формы наночастиц.

Золь-гель технология позволяет управляемо формировать нанокompозиты желаемого состава с необходимыми концентрациями легирующих компонентов. Так, исследователями Ноттингемского университета (Великобритания) [3] золь-гель методом были получены нанокompозиты, содержащие смесь кристаллических модификаций γ - Fe_xO_y и α - Fe_xO_y с размерами частиц от десятков до сотен нанометров в зависимости от технологических условий приготовления. В работе [4] установлены условия золь-гель синтеза силикагелей, содержащих наночастицы переходных металлов, обладающие уникальными магнитными и катализирующими свойствами.

Кроме того, введение в кварцевые стекломатрицы, содержащие наночастицы оксидов переходных металлов легирующих ионов редкоземельных элементов позволяет формировать люминесцентные и лазерные материалы нового типа, обладающие уникальными оптическими характеристиками.

Использование в золь-гель процессе модифицированных наночастицами пирогенных кремнеземов (аэросилов) открывает новые возможности управления концентрацией, химическим составом и размерами наночастиц оксида железа, распределенных в матрице кварцевого стекла.

Химическое модифицирование пирогенного кремнезема оксидом железа осуществлялось в две стадии. На первой стадии кремнезем в вакуумном реакторе обрабатывали парами AAFe (ацетилацетонат Fe(III) - $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Fe}$), на второй стадии проводили термоокислительную деструкцию при 600°C на воздухе.

На рис. 1 приведены ИК спектры образцов кремнезема после первой стадии химического модифицирования газозольным методом. По уменьшению интенсивности колебаний полосы поглощения $\equiv\text{SiO}-\text{H}$ при 3748 см^{-1} оценивали взаимодействие между парами AAFe и силанольными группами поверхности кремнезема SiO_2 .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что уменьшение оптической плотности силанольных групп значительно превышает мольное соотношение взаимодействующих компонентов. В 1 %-ном образце количество AAFe составляет около 0,2 ммоль/г SiO_2 (против 0,5-0,7 ммоль/г $\text{Si}-\text{OH}$ в исходном кремнеземе), тогда как уменьшение числа свободных силанольных групп достигает 65-80 %. Это позволяет предположить, что на

поверхности кремнезема на первой стадии вакуумной обработки парами ААFe протекают различные реакции, связанные с разложением ААFe и хемосорбцией продуктов деструкции.

Кварцевое стекло, легированное железосодержащими наночастицами, получаемое по модифицированному золь-гель процессу, имеет цвет от желтого до янтарно-коричневого, обусловленный, скорее всего, преимущественным содержанием γ - Fe_2O_3 . Для сравнения оптических свойств были приготовлены образцы гель-стекла, легированные растворами солей железа. Независимо от применяемой легирующей соли: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, спектр поглощения образцов стекла, спеченного в воздушной атмосфере, демонстрирует поглощение в широкой полосе, начиная от ~ 500 нм (кривая 1, рис. 2).

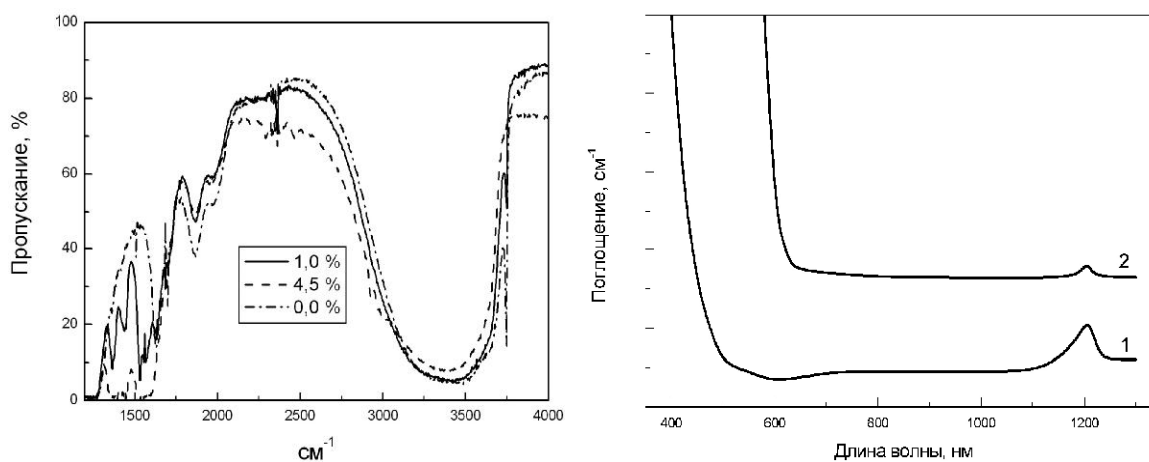


Рис. 1. ИК-спектры образцов аэросила, модифицированного ААFe в газовой фазе с различным содержанием железа.

Рис. 2. Спектры поглощения Fe-содержащих кварцевых гель-стекол и стеклокомпозитов: 1 – концентрация Fe^{3+} в стекле $\sim 0,25$ мас.%; 2 – нанокompозит, содержащий кластеры $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{F}_x$

Известно, что сильное поглощение в УФ и коротковолновой видимой области спектра вызывается присутствием железа в виде оксокомплексов 4-х координированных ионов $\text{Fe}(\text{III})$ [5]. Состояние железа $\text{Fe}(\text{II})$, характерное для силикатных стекол, получаемых в сильно-восстановительных условиях, для кварцевых гель-стекол, спеченных на воздухе, не обнаружено. Таким образом, можно констатировать, что в данном случае, гидроксильная матрица SiO_2 обладает окислительными свойствами.

Fe-содержащие композиционные материалы были получены путем введения в состав исходного золь пирогенных кремнезёмов, модифицированных наночастицами оксида железа с последующим фторированием пористой матрицы с целью удаления гидроксильных групп. Фторирование пористых железосодержащих матриц проводили жидкофазным методом путем их пропитки ацетоновыми растворами фторсодержащих солей: NH_4F и NH_4HF_2 . Дальнейшая термообработка их на воздухе при 1200 °C приводит к формированию в силикатной матрице равномерно распределенных оксидов железа, покрытых слоем фтор-ионов и, частично, ионов гидроксила. ИК-спектроскопия Fe-содержащих композитов в области основных колебаний ОН-групп показала их уменьшенное содержание (0,01-0,015 мас.%) относительно легированного железом кварцевого гель-стекла (рис. 3). Из рассмотрения спектров поглощения железо-содержащих композитов можно сделать заключение, что такие материалы, обладая большим диффузным рассеянием, демонстрируют более резкий край полосы поглощения и ее сдвиг в длинноволновую область спектра (кривая

2, рис. 2). Отмечена также пониженная способность фторированных Fe-содержащих наночастиц к миграции в микропорах формованного ксерогеля, что приводит к их более однородному распределению по объему стеклокомпозита [6, 7]. Такие матрицы, содержащие наночастицы оксидов железа и ионы фтора, обладают пониженным содержанием гидроксидов, что является важным для формирования эффективных люминесцентных и лазерных материалов при их дополнительном легировании ионами редкоземельных элементов.

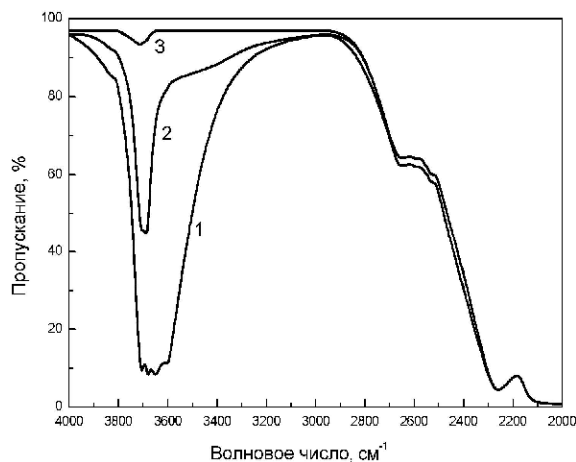


Рис. 3. ИК-спектры композитов для серий образцов: 1 – серия 1 ($[\text{OH}^-] \approx 0,25$ мас.%); 2 – серия 2 ($[\text{OH}^-] \approx 7 \cdot 10^{-3}$ мас.%); 3 – серия 3 ($[\text{OH}^-] \approx 1-3 \cdot 10^{-4}$ мас.%.)

Таким образом, Fe-содержащие композиционные материалы получены путем введения в состав исходного золя пирогенных кремнезёмов, модифицированных наночастицами оксида железа с последующим фторированием пористой матрицы с целью удаления гидроксильных групп. Фторирование пористых железосодержащих матриц проводили жидкофазным методом путем их пропитки ацетоновыми растворами фторсодержащих солей: NH_4F и NH_4HF_2 . Дальнейшая термообработка их на воздухе при 1200°C приводит к формированию в силикатной матрице равномерно распределенных оксидов железа, покрытых слоем фтор-ионов.

Установлено, что матрицы, содержащие наночастицы оксидов железа и ионы фтора, обладают пониженным содержанием гидроксидов, что является важным для формирования эффективных люминесцентных и лазерных материалов при их дополнительном легировании ионами редкоземельных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курмаев Э.З., Зацепин Д.А., Чолах С.О. и др. // ФТТ. Т. 47, вып. 4. С.728-730.
2. Xue J.M., Zhou Z.H., Wang J. // Materials Chemistry and Physics. 2002. V. 75. P.81-85.
3. Xu J., Thompson S., O'Keefe E., Perry C.C. // Materials Letters. 2004. V. 58. P.1696-1700.
4. Encheva G., Samuneva B., Djambaski P. et al. // J. Non-Cryst. Sol. 2004. Vol. 345&346. P.615-619.
5. Schultz P.C. // J. Am. Ceram. Soc. 1974. V. 57, № 7. P.309-313.
6. Подденежный Е.Н., Бойко В.А. // Низкоразмерные системы. Физические основы получения, диагностики, функционирования и применения низкоразмерных элементов и систем: Сб. науч. тр. Под ред. В.Ф.Стельмаха и А.К.Федотова / БГУ-Минск, 2000. – С.65-67.
7. Boiko A.A., Poddenezhny E.N., Boiko V.A., Sudnik L.V. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews Shot Notes to Nanomeeting'2003, Minsk, Belarus 20-23 May 2003. World Sci. New Jersey, London, Singapore, Hong Kong, 2003. – P.389-391.