

УДК 539.213.27+539.25

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ SiO_2 -КСЕРОГЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА

М.Ф.С.Х. Аль-Камали, А.А. Алексеенко, О.А. Титенков

Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого

STRUCTURE FORMATION OF SiO_2 -XEROGELS CONTAINING COPPER COMPOUNDS OF DIFFERENT PHASE COMPOSITION

M.F.S.H. Al'-Kamali, A.A. Alexeenko, O.A. Titenkov

P.O. Sukhoi Gomel State Technical University

Рассмотрены технологические приёмы формирования чистых и композиционных материалов состава SiO_2 , $\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ и $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$, полученных на основе водной дисперсии пирогенного кремнезёма (аэросила) марки А-300. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучены структурные превращения, протекающие в синтезированных ксерогельных заготовках при их термообработке на воздухе и среде осушенного водорода (до $T = 800^\circ\text{C}$). Методом одноосного прессования на основе ксерогелей разработанного состава сформированы таблетированные образцы в виде дисков с начальным диаметром порядка 13 мм, для которых в интервале температур 25–1200°С были установлены возникающие линейные усадки и потеря массы.

Ключевые слова: аэросил, водная дисперсия, золь-гель технология, структурирующая термообработка, морфология поверхности, микропорошки.

Technological methods of formation of pure and composite materials of composition SiO_2 , $\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$, obtained on the basis of an aqueous dispersion of pyrogenic silica (aerosil) grade А-300, are considered. The method of scanning electron microscopy (SEM) was used to study the structural transformations occurring in the synthesized xerogel blanks during their heat treatment in air and in an environment of dried hydrogen (up to $T = 800^\circ\text{C}$). By the method of uniaxial pressing on the basis of xerogels of the developed composition, tableted samples were formed in the form of disks with an initial diameter of about 13 mm, for which the arising linear shrinkage and weight loss were established in the temperature range of 25–1200°С.

Keywords: aerosil, aqueous dispersion, sol-gel technology, structuring heat treatment, surface morphology, micropowders.

Введение

Золь-гель метод получения композиционных неорганических материалов достаточно хорошо описан в двух основных фундаментальных работах, посвящённых этому направлению научных исследований [1], [2]. В этих работах рассматриваются все основные технологические приёмы формирования коллоидных растворов (золей) как путём гидролиза алкильных соединений кремния, так и создание водных дисперсий пирогенного кремнезёма (аэросила) и получение на его основе гельных и ксерогельных заготовок. Необходимо отметить, что современный интерес к золь-гель методу получения функциональных материалов состоит в том, что для золь-гель процесса размер твёрдых составляющих формируемых коллоидных систем (с применением аэросила) находится в нанодиапазоне, а растворённые вещества-допанты, включая поликремневую кислоту, взаимодействуют друг с другом на молекулярном уровне с высокой однородностью распределения собственных концентраций по всему золь-гель коллоидному раствору.

Состав и технологические особенности получения ксерогельных заготовок, содержащих вещества-допанты различной химической

природы, определяют область прикладного назначения формируемых композиционных материалов. В частности, авторами работы [3] были проведены исследования, касающиеся процессов формирования композиционных керамических мембран, содержащих внешний активный слой из оксида меди (II). Методом погружения из гидрозолей разработанного состава были синтезированы композиционные оксидные мембраны, для которых присутствие слоёв соответствующих оксидов позволяет выполнять не только разделяющую, но и, например, бактерицидную (фунгицидную) функцию – для керамических мембран со слоями и покрытиями на основе CuO и ZnO [3]. Для функциональных золь-гель материалов в настоящее время вводят понятие иерархичности строения, связанное с фрактальными и перколяционными свойствами синтезируемых матриц [4]. Особый интерес в этом отношении вызывают не просто чистые ксерогельные заготовки с относительно регулярной структурой глобул, но новые многокомпонентные системы на их основе, получаемые с введением в их структуру оксидов различных элементов и добавок, регулирующих их внутреннюю морфологию и элементный состав. В частности, авторами

работы [5] исследовалась возможность регулирования внутренней пористой структуры ксерогелей, сформированных путём кислотного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) водным раствором HCl в присутствии полиэтиленгликоля. Полученные результаты продемонстрировали возможность формирования микропористых или мезопористых объёмных SiO₂-матриц в зависимости от сочетания концентрации раствора полиэтиленгликоля и значения его молекулярной массы [5]. С другой стороны, введение в гидролизат ТЭОС спирторастворимых солей кобальта позволило получить кобальтсодержащие объёмные, порошковые и пленочные нанокompозитные материалы [6]. Например, методом центрифугирования на основе золь-гель разработанного состава были получены плёнки, имеющие достаточно сплошную и однородную структуру, для которых в процессе термоотжига становилось возможным образование оксидных фаз, составляющих либо оболочку металлической частицы, либо сферически-полые микро- и наноструктуры [6]. Введение в гидролизат ТЭОС водной дисперсии кремнезема марки А-175, поверхность которого была модифицирована оксидами переходных металлов (мольное соотношение SiO₂ составляло 1:1), позволило синтезировать функциональные оптические материалы в виде высококремнезёмных стёкол, допированных ионами переходных металлов (по схеме золь→гель→ксерогель→золь-гель стекло) [7]. Для неорганических материалов с пористой структурой, за счёт сорбирования золя в систему открытых пор, становится возможным получать плёнки и высокодисперсные порошки с эффектом ион-ионного взаимодействия примесей, включая кросрелаксацию и апконверсию [8]. Было установлено, что для матриц с порами порядка 50 нм глубина проникновения золя с последующим формированием на его основе ксерогеля составляет несколько десятков микрон [8].

Целью проводимых в данной работе исследований являлось изучение возможности получения коллоидным золь-гель методом особо чистых SiO₂-ксерогелей и микропорошков на их основе, содержащих гомогенно распределённые по поверхности SiO₂-глобул вещества-допанты на основе соединений меди. Первичная ассоциация частиц (глобул) аэросила протекала через возникающие между ними водородные связи, а вещества-допанты уже распределялись по их поверхности (фактически, впоследствии, сорбировались) с однородностью на молекулярном уровне. Низкие температуры сушки гелей и ксерогелей на их основе позволяли получать оксидную SiO₂-сетку матрицы-носителя в достаточно «щадящем» режиме, что позволяло сохранять фазовый состав вводимых в её структуру неорганических веществ. Последующее преобразование микропорошков ксерогелей в таблетки диаметром

порядка 13 мм и толщиной 5–10 мм реализовывалось с помощью метода одноосного прессования по разработанному технологическому режиму, включающему как предварительную подготовку самих микропорошков, так и выбор связующих веществ, применяемых при их окончательной формовке.

1 Экспериментальная часть. Приготовление образцов

Основываясь на результатах научных исследований, полученных авторами работ [1]–[8], был разработан технологический процесс формирования на основе водной дисперсии пирогенного кремнезёма марки А-300 (техническое название – аэросил) золь-гель коллоидных систем, содержащих вещества-допанты в виде растворённого в них нитрата меди. Исходный золь получался при УЗ-диспергировании ($\nu = 18$ кГц) аэросила, сопровождающимся его однородным механическим перемешиванием. После этапа УЗ-обработки в золь добавлялась навеска нитрата меди в пересчёте 0,50 моль относительно 1 моль SiO₂, содержащегося в золе нужного объёма. После полного растворения нитрата меди проводилась его стабилизация: при нормальных условиях путём произвольного гелирования в пластиковых литьевых формах. Последующая сушка получившегося геля осуществлялась в электрическом термошкафу при $T = 50–80^\circ\text{C}$ (до образования состояния ксерогеля). Отжиг ксерогелей до формирования жёсткого кремний-кислородного каркаса проводился в муфельной электропечи на воздухе до $T = 800^\circ\text{C}$ (время выдержки на указанной температуре составляло 1 ч.). При этом получались ксерогельные заготовки фазового состава SiO₂:CuO (согласно ранее полученным данным рентгенофазового анализа). Далее ксерогели размальывались в фарфоровой ступке до состояния микропорошков и методом одноосного прессования преобразовывались в дискообразные заготовки с начальным диаметром порядка 13 мм, толщина которых составляла ~5–10 мм. Отжиг таких таблеток в потоке осушенного водорода при $T = 800^\circ\text{C}$ (время выдержки – 1 ч, степень химической чистоты H₂ соответствовала марке «осч»), позволяла получать композиционные ксерогельные заготовки состава SiO₂:Cu⁰. Необходимо отметить, что для исключения попадания в заготовки загрязнений железа и никеля (из-за контакта микропорошка с поверхностью металлической пресс-формы) нами рекомендовано применение специальных вставок из фторопласта или замена некоторых частей (составных блоков) пресс-формы деталями, полностью изготовленными из этого полимерного материала.

2 Результаты исследований

С целью изучения характера взаимодействия веществ-допантов с поверхностью глобул

SiO₂-каркаса ксерогеля были приготовлены три типа образцов, предназначенных для исследования морфологии их поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): SiO₂:Cu(NO₃)₂·3H₂O; SiO₂:CuO и SiO₂:Cu⁰ (рисунки 2.1–2.3 соответственно).

Изучение морфологии поверхности синтезированных образцов проводилось для центральной части разломанного SiO₂-ксерогеля указанного на рисунках состава, с напылением на них проводящего слоя Pt (4–5 нм) на растровом электронном микроскопе модели S-4800 (производства фирмы Hitachi, Япония) с разрешением 1 нм – рисунки 2.1–2.3. Исследования проводились сотрудниками НТЦ «Белмикрoанализ» филиала «Белмикросистемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

Видна четко выраженная глобулярная структура ксерогелей и высокая однородность их исходной морфологии, причём крупные глобулярные агрегаты, формирующие каркас ксерогеля, образованы, в свою очередь, первичными частицами аэросила, имеющими гораздо меньший

размер (для А-300 – порядка 5–15 нм, согласно имеющимся паспортным данным). Из-за высокой степени гидратации соль нитрата меди буквально «забивает» межглобулярное и межпоровое пространство ксерогеля (рисунок 2.1). Формирование на основе таких ксерогелей матриц состава SiO₂:CuO снова возвращает «рельеф» структуре ксерогеля, что говорит о взаимной химической инертности фаз SiO₂ и CuO (рисунок 2.2). Трансформация оксида меди Cu (II) в состояние восстановленного металла «выравнивает» общую структуру ксерогеля (рисунок 2.3, микрофотография для шкалы увеличения в 5 мкм).

Вероятно, что в этом случае происходит сорбция восстановленного металла в структуру SiO₂-глобул с проявлением так называемого 2D-нанозффекта – в виде образования оболочки металла на SiO₂-поверхности (с градиентом концентрации от внешнего к внутреннему слою). Можно сделать предположение о том, что модифицированные подобным образом ксерогели и микропорошки из этих ксерогелей, будут обладать наиболее эффективным распределением

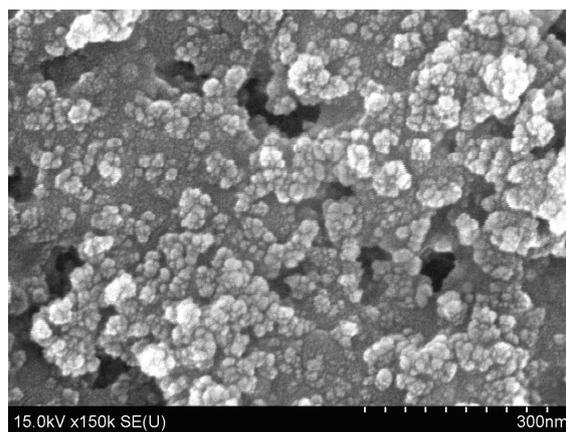
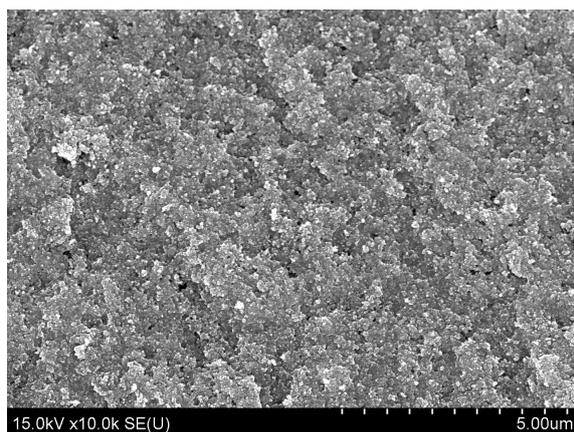


Рисунок 2.1 – SEM- изображения поверхности чистых ксерогелей, сформированных золь-гель методом на основе водной дисперсии аэросила марки А-300, содержащего нитрат меди. Образцы предварительно были высушены в электропечи в течение 7 дней при температуре $T = 80^{\circ}\text{C}$.

Фазовый состав ксерогеля – SiO₂:Cu(NO₃)₂·3H₂O

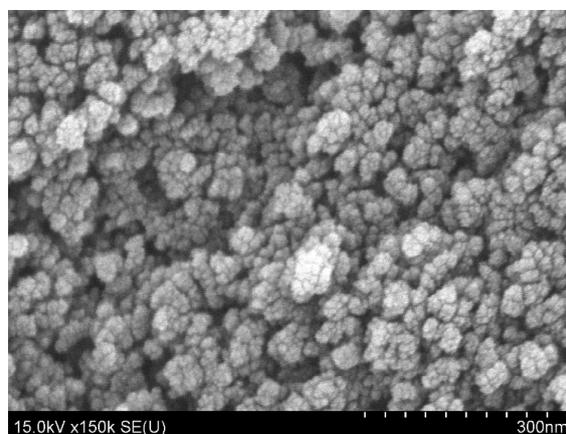
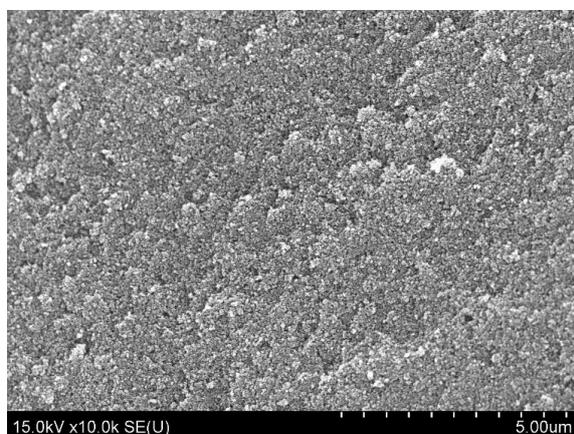


Рисунок 2.2 – SEM-изображения поверхности ксерогеля, сформированного на основе водной дисперсии аэросила А-300 и нитрата меди. Ксерогель был отожжен на воздухе при $T = 800^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч.

Фазовый состав ксерогеля – SiO₂:CuO

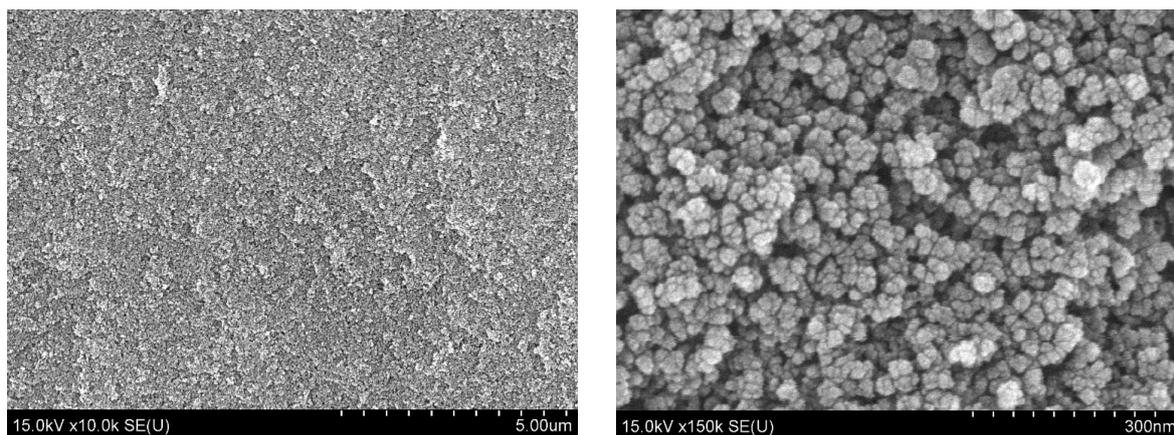


Рисунок 2.3 – SEM-изображения поверхности ксерогеля, сформированного на основе водной дисперсии аэросила А-300 и нитрата меди. Ксерогель был отожжен в восстановительной среде водорода при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Фазовый состав ксерогеля – $\text{SiO}_2\text{:Cu}^\circ$

веществ-допантов, что позволит создавать на их основе таблетированные материалы, обладающие оптимальной однородностью распределения концентрации восстановленного металла по всей глубине формируемых матриц. Подобные методы получения золь-гель коллоидных систем (с применением аэросилов) в настоящее время достаточно широко используются для создания керамических или оптических материалов [9], причём подчёркивается наличие в используемых твёрдых наполнителях собственной системы пор, что приводит к существенному повышению температуры спекания гелей и ксерогелей до монолитного стеклообразного состояния.

3 Обсуждение результатов исследований

Известно [10], что золь-гель плёнки достаточно эффективно используются в качестве функциональных покрытий в опто- и микроэлектронике. В нашем случае предлагается «обратная» технологическая схема: получение покрытий для микроэлектроники на основе мишеней для магнетронного распыления (или распыления электронным пучком), синтезированных с применением золь-гель метода. Полученные результаты исследования морфологии структуры SiO_2 -матриц демонстрируют возможность создания микропорошков на основе пирогенного кремнезёма с достаточно хорошей однородностью распределения веществ-допантов (рисунки 2.2–2.3). Как показывают данные СЭМ, в предполагаемой мишени на молекулярном уровне становится возможным добиться однородности гомогенизации в структуре матрицы-носителя вводимых добавок (как в виде оксидов металлов, так и восстановленных металлов).

На рисунке 3.1 приводятся экспериментальные данные по изменению геометрических размеров и массы таблетированных материалов, сформированных на основе микропорошков разработанного состава, в случае их постепенного

отжига на воздухе в интервале температур $25\text{--}1200^\circ\text{C}$. Связкой в процессе прессования служил водный раствор поливинилового спирта (ПВС). Благодаря хорошей сорбционной способности ксерогельных заготовок подобного рода, как было показано авторами работы [11], оказалось достаточно использовать растворы ПВС относительно низкой концентрации (порядка 3 масс. %), что позволяло синтезировать плотные композиционные материалы, не содержащие в собственной структуре высоких концентраций привнесённого углерода (соединений на основе углерода). Благодаря тому, что используемые микропорошки уже прошли термообработку при 800°C на воздухе, существенных изменений линейных размеров образцов до 800°C не наблюдается (рисунок 3.1). Существующая для таких материалов десорбция физически связанной воды происходит при температурах порядка 200°C (исследования проводились авторами работы [12]). По этой причине взвешивание образцов осуществлялось при их выемке из электропечи, нагретой до $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Наблюдаемые потери массы при температурах $200\text{--}400^\circ\text{C}$, скорее всего, связаны с термодеструкцией ПВС. Имеющее место изменение линейных размеров для температур обработки, превышающих 800°C характерно для ксерогельных материалов, сформированных с применением аэросила, и связано преобразованием ксерогельных матриц в монолитное состояние по механизму вязкого течения [12].

Необходимо отметить, что высокие температуры обработки (не менее 1200°C) начинают приводить к разрушению образцов (растрескивание, рассыпание – за исключение матриц, изготовленных из чистого SiO_2). Наблюдаемые процессы обусловлены, вероятно, высоким содержанием оксида меди Cu (II) относительно SiO_2 , а также трансформацией CuO в Cu_2O (при температурах выше 1100°C).

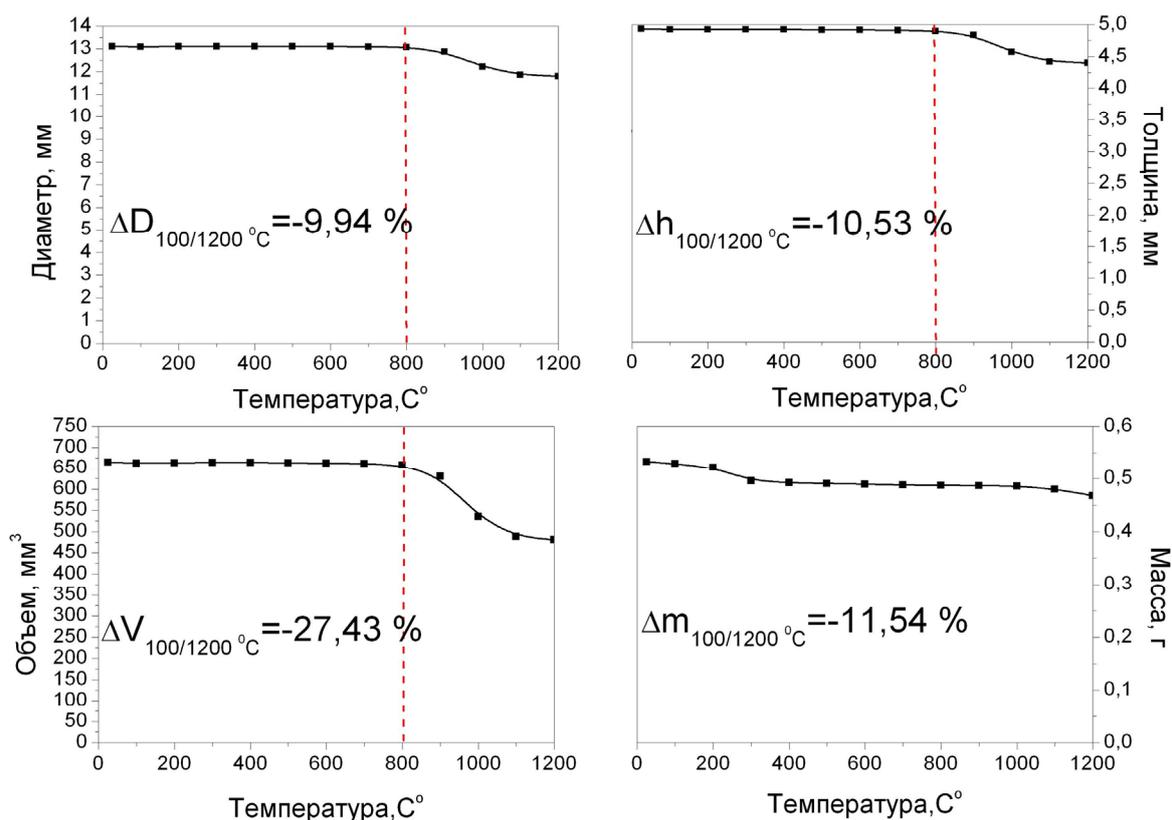


Рисунок 3.1 – Усредненные значения изменений линейных размеров и массы таблеток состава SiO₂:CuO в интервале температур 25–1200° С (данные приводятся для серии их 5-ти однотипных образцов).

Исходный ксерогель для формирования таблеток был получен на основе водной дисперсии аэросила А-300, содержащего нитрат меди концентрацией 0,50 моль относительно содержания SiO₂ для 79 мл золя

Заключение

В результате проведенных исследований получены следующие научно-технические результаты:

- методом СЭМ изучена морфология поверхности ксерогельных заготовок, имеющих фазовый состав SiO₂:Cu(NO₃)₂·3H₂O; SiO₂:CuO и SiO₂:Cu°. На основании полученных данных сделано предположение о том, что восстановленный металл сорбируется в глобулярную структуру ксерогеля, образуя тонкий композиционный слой на SiO₂-поверхности. Выявленного формирования отдельно локализованных микро- и наночастиц Cu° не обнаружено;

- получены таблетированные композиционные материалы состава SiO₂:CuO и SiO₂:Cu°. На основании проведенных исследований по изменению массы и линейных размеров для матриц состава SiO₂:CuO при температурах обработки на воздухе 25–1200° С можно сделать вывод о том, что для формирования мишеней, применяемых при распылении в вакууме, подходят микропорошки с достаточно «жестким» состоянием кремний-кислородного каркаса, для которых температура предварительной обработки микропорошка и конечная температура отжига таблетированного изделия примерно совпадают;

- для таблетированных материалов при температурах обработки выше 800° С наблюдаются существенные линейные усадки, связанные с процессами схлопывания пор ксерогеля и переходом его в монолитное состояние (характерно для чистых SiO₂-матриц). Наблюдаемые эффекты могут негативно сказаться при получении таблетированных мишеней относительно крупных размеров, например, диаметром порядка 80 мм (используемых, в частности, для магнетронного распыления), т. е. вызвать их «коробление». Возможным решением этой проблемы может являться разработка индивидуального процесса спекания крупногабаритной мишени разработанного состава до состояния готового функционального изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brinker, C.J. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing / Ed. by C.J. Brinker, G.W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv. – 908 pp.
2. Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications / Ed. Sumio Sakka, Springer, 2004. – 1980 p.
3. Яровая, О.В. Получение каталитически активных мембран на основе оксида меди (II)

золь-гель методом / О.В. Яровая, А.Г. Калмыков, М.А. Анисимова, В.В. Назаров // Вода: химия и экология. – 2012. – № 7. – С. 63–71.

4. Грачева, И.Е. Обобщение результатов анализа поверхностной фрактальности золь-гель пористых иерархических структур / И.Е. Грачева, В.А. Мошников, Е.В. Абрашова // Материаловедение. – 2013. – Т. 2. – С. 21–32.

5. *Poly (ethylene glycol) as structure directing agent in sol-gel synthesis of amorphous silica* / O.V. Gorbunova, O.N. Baklanova, T.I. Gulyaeva, M.V. Trenikhin, V.A. Drozdov // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – Vol. 190. – P. 146–151.

6. *Исследование структуры и состава пленочных золь-гель-систем $\text{CoO}_x\text{-SiO}_2$* / В.С. Левицкий, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Е.И. Теруков // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56, вып. 2 – С. 270–275.

7. *Золь-гель синтез и оптические свойства кварцевых стёкол, легированных переходными металлами* / Н.В. Борисенко, Е.К. Фролова, Л.И. Борисенко, И.Я. Сулим, М.В. Галабурда, В.М. Богатырёв // *Поверхность: сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Украины, Ин-т химии поверхности им. А.А. Чуйко*. – 2013. – Вып. 5 (20). – С. 174–181.

8. Гапоненко, Н.В. Перспективы золь-гель технологии для нанофотоники и микроэлектроники / Н.В. Гапоненко // *Доклады БГУИР*. – 2019. – Т. 121, № 3. – С. 37–41.

9. Евстропьев, С.К. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов. Учеб. пособие / С.К. Евстропьев, Н.В. Никонов. – СПб: Университет ИТМО, 2018. – 84 с.

10. Crişan, M. A short history of the sol-gel processes initiated in institute of physical chemistry / M. Crişan // *Rev. Roum. Chim.* – 2018. – № 63 (5–6). – P. 385–392

11. Семченко, А.В. Исследование сорбционных свойств силикагелей, полученных золь-гель методом / А.В. Семченко, В.В. Сидский, О.И. Тюленкова // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2018. – № 1 (34). – С. 38–40.

12. *Подденежный, Е.Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла* / Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко. – Гомель: УО «ГГТУ им. П.О. Сухого», 2002. – 210 с.

Поступила в редакцию 23.06.2020.