

СИНТЕЗ І ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОСТРУКТУРНИХ КРЕМНЕЗЕМНИХ НАНОКОМПЗИТІВ

Г.М. Тельбіз, В.В. Коваленко, О.В. Швець, С.Ю. Борон*

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
пр. Науки 31, 03039 Київ-39, e-mail: molsieves@alfacom.net
*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
вул. Володимирська 64, 01033 Київ-33*

Досліджено вплив параметрів синтезу на характеристики мезоструктурних кремнеземних наноккомпозитів. Показано, що рН реакційної суміші впливає на процес формування волокон. Оптичні властивості композиту мезопористе волокно/родамін 6Ж демонструють можливість його використання для нових лазерних матеріалів.

The effect of synthesis parameters has been studied on characteristics of mesostructure silica nanocomposites. The pH value of reactive mixture has been shown to influence on the process of fiber formation. Optical properties of the composite Rhodamine 6G / mesoporous fiber demonstrate an opportunity to use it for new laser materials.

Вступ

Розвиток нанотехнології викликав революцію в технологічних стратегіях одержання нових матеріалів, серед яких гідне місце займає біоміметичний синтез. Зокрема, синтезовано мезопористі матеріали з підвищеною термостабільністю, різним складом каркасу та розміром пор від 3 до 50 нм. Нещодавно повідомлено про можливість синтезу нових неорганічних кремнеземних матеріалів з чіткими макроскопічними формами; одержано мезоструктурні і мезопористі плівки, сфери, гіроїди, різні поверхні обертання, волокна, інше [1, 2]. Такі об'єкти викликають значний інтерес як матриці композиційних матеріалів, перспективних для використання в наноелектроніці, лазерній та нелінійній оптиці тощо, де впорядкованість і обмеженість розміру гостьових структур по довжині матриці–господаря є визначальною [3]. Раніше [4] нами було показано можливість синтезу різноманітних форм високої кривизни мезопористих темплатованих сурфактантними молекулами кремнеземів, вивчені фактори, що сприяють чи пригнічують розвиток певних форм, оптимізований процес детемплатування таких форм без руйнування їхньої структури. Особливе значення серед таких форм мають мезопористі волокна, гексагональна впорядкована структура і гомогенна циліндрична морфологія яких робить останніх перспективними матрицями для інкорпорування лазерних барвників [5, 6], напівпровідникових структур, рідких кристалів тощо. Метою роботи була оптимізація умов матричного синтезу наноккомпозитів волокно/органічний барвник та дослідження їхніх властивостей.

Експериментальна частина

Мезопористі кремнеземні волокна синтезували згідно методик, наведених в [4, 5], як сурфактант використовували цетилтриметиламоній бромід (СТАВ), як джерело силіцію – тетрабутоксісилан (ТВОС). Синтез проводили в кислому середовищі. Волокна, що виростили протягом 10-15 днів, видаляли з розчину, промивали дистильованою водою, висушували при кімнатній температурі. Темплат видаляли прожарюванням при 773 К. Для

виготовлення нанокомпозитів (волокно/барвник) використовували методику матричного синтезу. Склад типової реакційної суміші був наступним: $100\text{H}_2\text{O}:4,9\text{СТАВ}:1,48\text{НСі}:0,24$ барвник (родамін бЖ). Суміш перемішували до одержання прозорого розчину, до якого додавали TBOS (9,4 мл). Забарвлені волокна утворювались протягом 5-10 діб в залежності від умов середовища. Одержані композити характеризували методами рентгенофазового аналізу (ДРОН 3М), ІЧ-спектроскопії (SPECORD 75 IR), дериватографії (Q-1000). Спектри флюоресценції пучка волокон (з низькочастотною накачкою третьою гармонікою імпульсного (частота ~ 2 Гц) лазера на кристалі YAG:Nd3) реєстрували за допомогою цифрової двоканальної системи реєстрації. (Експеримент був проведений в Інституті фізики НАН України за участю В. Возного).

Результати та їхнє обговорення

Згідно рентгенофазових даних (рис. 1), мезопористі волокна мають досконале гексагональне впорядкування. При переході до гібридів та фаз, ступінь досконалості гексагонального впорядкування знижується. Обережне прожарювання всіх форм мезопористого кремнезему не призводить до погіршення якості структури, про що свідчить незмінність дифрактограмм.

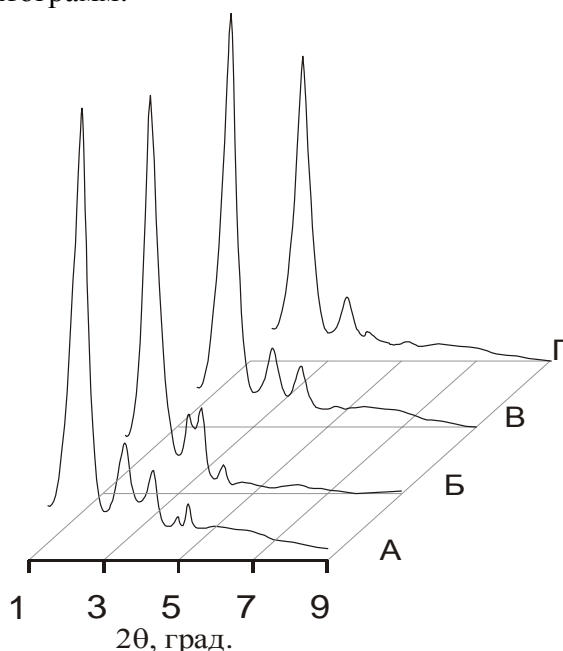


Рис. 1. Дифрактограми різних форм високої кривизни мезопористого кремнезему: *A* – волокна; *B* – переважно гібриди; *B* – гіроди; *Г* – сфери.

Головною проблемою інкорпорування органічних барвників в структурі волокна є досягнення гомогенності розподілу гостьових молекул в каналах матриці. Дифузія гостьових частинок в таких випадках залежить від їхньої структури і сили взаємодії “господар-гість”, що, можливо, спричиняє негетерогенний розподіл і, як наслідок, неможливість контролю і відтворення властивостей таких композитних систем [3]. За основу методики введення органічних барвників в канали мезопористих кремнеземних волокон нами був обраний матричний одностадійний синтез, під час якого вивчали вплив рН та співвідношення реагентів в розчині на характеристики одержаних композитів.

Згідно даних РФА, одержані волокна мали гексагональну мезоструктуру з діаметром пор близько 28 \AA . Оцінена зі спектрів поглинання концентрація барвника в “червоних” волокнах складала приблизно 0,15-0,20 мас.%. На основі вибраної методики досліджували

вплив рН водної фази на концентрацію волокон, їхні параметри і ступінь забарвлення, за якою візуально визначали гомогенність наповнення структури волокна барвником.

Зменшення рН реакційної суміші призводить до збільшення концентрації і довжини мезопоруватих волокон. З проведених дослідів виявлено, що присутність барвника в реакційній суміші призводить, як правило, до збільшення довжини і діаметра волокон. При визначеній оптимальній величині рН розчину досліджувався вплив концентрації барвника в реакційній суміші на характеристики допованих волокон. Концентрація сурфактанту була незмінною, а концентрацію барвника в розчині прогресивно збільшували.

Таблиця 1. Кількість барвника (родамін бЖ) в реакційній суміші

| Дослід | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|---|-----|-----|------|------|------|
| Маса, мг | 0 | 2,3 | 7,9 | 12,1 | 17,9 | 42,1 |

Візуальні спостереження показали, що товщина композитних волокон в досліді 3 переважає вихідну (без барвника) приблизно вдвічі. Збільшення концентрації барвника призводило до зростання кількості гіроїдів, причому в досліді 5 вони переважали, а в досліді 6 волокна не утворювались. Таким чином була підібрана методика синтезу волокон з оптимальною довжиною і товщиною.

Для підтвердження факту інкорпорування барвника в структуру, доповані барвниками волокна досліджували методами ІЧ-спектроскопії та дериватографії. На рис. 2 представлені ІЧ-спектри “оптимальних” (за довжиною і товщиною) мезопористих волокон з інкорпорованим барвником. Введення барвника не призводить до порушення структури волокна (спектри в області структурних коливань 400-1200 cm^{-1} ідентичні), а перерозподіл смуг поглинання на зразках темпатованого (1) і допованого барвником волокна (2) в області характеристичних коливань фундаментальних мод темплату і власне барвника (1450-1500 cm^{-1}) може бути доказом локалізації молекул родаміну і темплату в мезоканалах матриці.

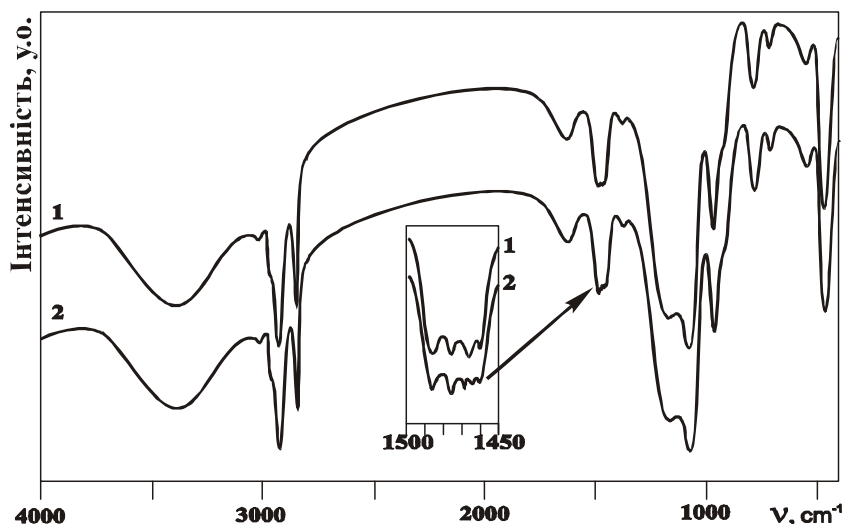


Рис. 2. ІЧ-спектри темпатованого мезопоруватого кремнеземного волокна (1) і допованого родаміном (2).

На рис. 3 наведено результати порівняльного термогравіметричного дослідження волокон темпатованих СТАВ (1) і з включенням в сурфактант барвником (2). На наш погляд, наявність екзопіку при 573 К, що передує характерним екзопікам розкладу темплату, свідчить про локалізацію родаміну в каналах, а не на зовнішній поверхні волокна.

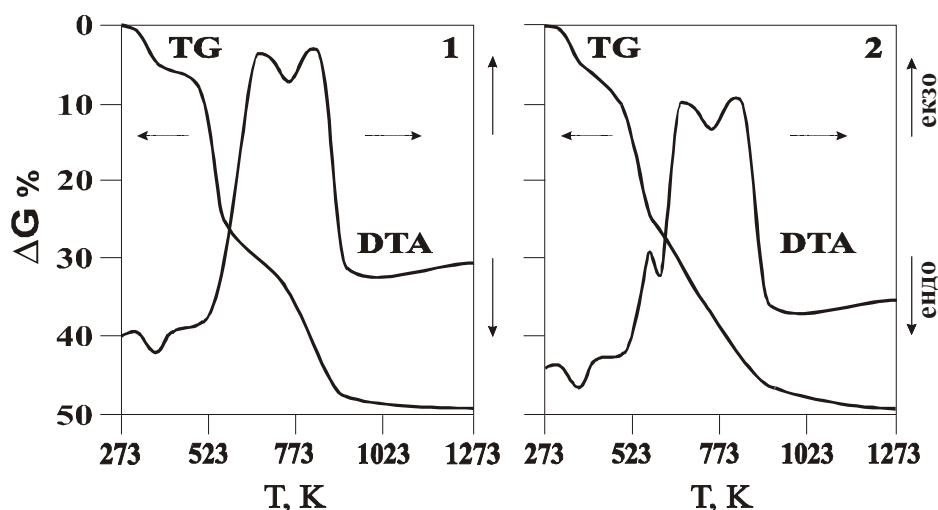


Рис. 3. Криві гравіметричного та диференціального термічного аналізу темлатвмісних мезопоруватих волокон, синтезованих без (1) та в присутності (2) родаміну 6Ж.

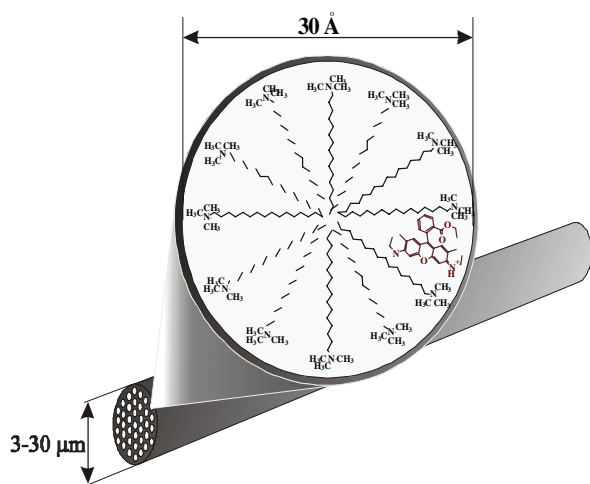


Рис. 4. Схематична структура композиту мезопористе волокно/родамін 6Ж.

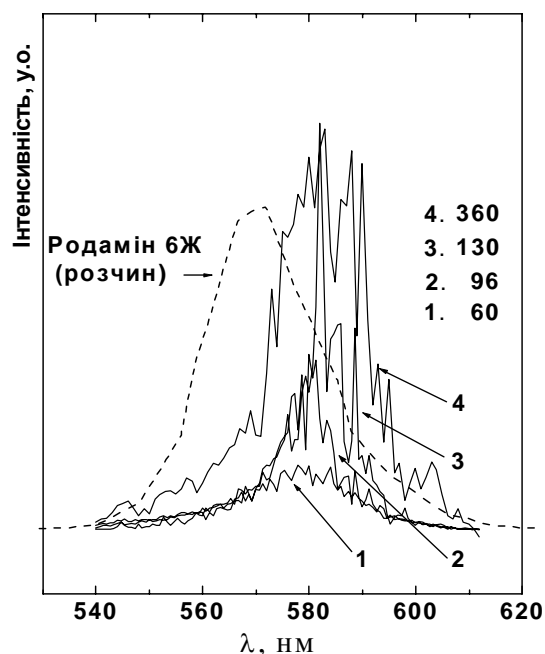


Рис. 5. Спектри флюоресценції волокон, допованих родаміном за різних інтенсивностей накачки (kVt/cm^2).

Проведені дослідження дозволили вибрати методику синтезу волокон, гомогенних за товщиною (флуктуація діаметра волокна становила 10% по довжині 3 см), з рівномірним розподілом барвника, тобто одержати волокно з упорядкованим в каналах мезопор барвником (рис. 4). Такий композит є відносно простим типом лазерного матеріалу. Для перевірки його здатності до лазерної генерації нами були досліджені спектри флюоресценції пучка (5-7) волокон при різних інтенсивностях накачки (рис. 5). При збільшенні інтенсивності накачки до 360 kVt/cm^2 спостерігалось поступове звуження спектра відносно люмінесценції спиртового розчину родаміну (одночасно з червоним зсувом максимуму флюоресценції), що є свідченням лазерної генерації в системі барвник/волокно.

Довжина хвилі генерації для волокон різної довжини та різної геометричної конфігурації буде різною, що ми і спостерігаємо в експерименті. При найменшому рівні збудження ми спостерігали відносно гладеньку смугу люмінесценції. При збільшенні рівня накачки смуга звужується, тобто має місце суперлюмінесценція (оптичне підсилення без підключення зворотного зв'язку). Подальше збільшення потужності накачки призводить до того, що максимум смуги суперлюмінесценції різко зростає за інтенсивністю та різко звужується, тобто ми спостерігаємо ефект лазерної генерації. Для певного волокна із пучка виконується головна умова лазерної генерації: коефіцієнт підсилення став більший від втрат в такому резонаторі. На нашу думку, це може бути найбільш однорідне за товщиною і розподілом барвника волокно.

З подальшим збільшенням рівня накачки (360 кВт/см^2) інтенсивність вищезгаданої лінії не змінюється, а натомість з'являються інші смуги генерації на інших довжинах хвиль в межах контуру люмінесценції родаміну. Можна припустити, що має місце генерація на інших волокнах пучка, для яких саме такі рівні накачки є граничними.

Висновки

Досліджено вплив параметрів синтезу на властивості мезопоруватих кремнеземних волокон і мезоструктурних нанокомпозитів на їхній основі. Встановлено вплив рН реакційного середовища на процес формування волокон. Оптимізовано параметри матричного синтезу композитів волокно/органічний барвник з однорідним розподілом барвника в структурі волокон. Досліджені спектри люмінесценції композитів при різних інтенсивностях накачки і встановлена їхня здатність до лазерної генерації.

Література

1. Ozin G.A., Yang H., Sokolov I., Coombs N. Shell mimetics // *Adv. Mater.* – 1997 – V. 9, N 8 – P.662-667.
2. Stucky G.D., MacDougall J.E. Quantum confinement and host/guest chemistry: Probing a new dimension // *Science.* – 1990. - N 4943. – P.669-672.
3. Tel'biz G., Blonskij I., Shevel S., Voznyi V. Fabrication, luminescence, and photoacoustic spectroscopic studies of the semiconductor nanoclusters in zeolites // in: *Progress in Zeolite and Microporous Materials*, H. Chon (Ed.), Amsterdam: Elsevier /*Stud. Surf. Sci. Cat.* – 1997. – V. 105. – P.2101–2108.
4. Швець А.В., Тельбиз Г.М., Яремов П.С., Ильин В.Г. Особенности формообразования мезопористого темплатированного кремнезема в кислой среде // *Теорет. эксп. химия.* – 2001. – Т. 37. - С.109-112.
5. Marlow F., McGehee M.D., Zhao D.Y., Chmelka B.F., Stucky G.D. Doped mesoporous silica fibers: A new laser material // *Adv. Mater.* – 1999. – V. 11, N 8. – P.632-638.
6. Ganschow M., Wark M., Wöhrle D., and Schulzেকloff G. Anchoring of functional dye molecules in the molecular sieve MCM-41 via microwave-assisted hydrothermal co-condensation // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2000. – V. 39, N 1. - P.161-165.