

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ**© 2019 г. М. А. Гирсова¹, *, И. Н. Анфимова¹, Л. Н. Куриленко¹, Л. Ф. Дикая¹¹*Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия***e-mail: girsovamarina@rambler.ru*

Поступила в редакцию 07.07.19 г.

После доработки 29.07.19 г.

Принята к публикации 07.08.19 г.

Синтезированы висмутсодержащие композиционные материалы путем импрегнирования матриц из термически модифицированных пористых стекол в 0.5 М водных растворах азотнокислого висмута с их последующей термической обработкой. Исследованы спектры оптической плотности полученных материалов в зависимости от температуры их термической обработки (400–870°C). С увеличением температуры обработки распределение висмута в образцах становится более равномерным. Термообработка в диапазоне 650–870°C приводит к изменению степени окисления висмута (с Vi^{3+} до формирования Vi^{2+} ионов, димеров и кластеров висмута).

Ключевые слова: висмутсодержащие композиционные материалы, термическое модифицирование пористых стекол, оптическая спектроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, спектры оптической плотности

DOI: 10.1134/S0132665119060064**ВВЕДЕНИЕ**

Данная работа является продолжением исследования элементного состава и физико-химических свойств висмутсодержащих композитов (ВКМ) на базе матриц из термически модифицированных пористых стекол (ПС), представлена в [1]. Методом ближней инфракрасной спектроскопии в спектрах образцов ВКМ, подвергнутых термической обработке в широком диапазоне температур (400–875°C), были выявлены полосы, которые связаны с поглощением ионов Vi^{3+} , димеров висмута и висмутовых активных центров, связанных с кремнием [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВКМ были синтезированы на основе высококремнеземных пористых стекол, содержащих примеси P_2O_5 и фторид-ионов (далее ПС-НФФ) по технологии, подробно изложенной в [1, 3]. Термическое модифицирование ПС-НФФ проводили по трем разным режимам: при $T_{\text{Т.М.}} = 120^\circ\text{C}$, 1 ч (ПС-НФФ-120), при $T_{\text{Т.М.}} = 400^\circ\text{C}$, 2 ч (ПС-НФФ-400), при $T_{\text{Т.М.}} = 600^\circ\text{C}$, 2 ч (ПС-НФФ-600) в соответствии с процедурой, впервые предложенной в [4]. В результате были получены матрицы ПС-НФФ (ПС-НФФ-120, ПС-НФФ-400, ПС-НФФ-600) со следующими параметрами пор (в указанном ряду): пористость

(*W*) была равна 30, 30, 29%, удельная поверхность пор ($S_{уд}$): 55, 53, 43 м²/г, средний диаметр пор (*D*): 12, 13, 15 нм. В соответствии с процедурой, изложенной в [4], значение *D* было рассчитано, значение *W* было определено весовым методом, $S_{уд}$ – методом БЭТ по тепловой десорбции азота при 77 К. С увеличением температуры термического модифицирования матриц ПС-НФФ происходит постепенное уменьшение удельной поверхности пор и небольшое увеличение среднего диаметра пор. Пористость материала при этом остается постоянной. По-видимому, режим термического модифицирования матриц ПС-НФФ-600 может привести к кластеризации висмута в ВКМ, чего следует избегать.

Растворы азотнокислого висмута были приготовлены на основе водного 2 М раствора HNO_3 и соли $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ марки “ч. д. а.”. ВКМ были получены путем пропитки ПС-НФФ-120, ПС-НФФ-400, ПС-НФФ-600 в водных 0.5 М растворах $Bi(NO_3)_3$ при комнатной температуре в течение 24 ч (сушка при 50°C). Серия образцов ВКМ была подвергнута термической обработке (по специально разработанным режимам [1, 3]) при температурах 400–870°C (на воздухе) с изотермическими выдержками в течение 15–120 мин. Образцы ПС-НФФ-120, ПС-НФФ-400, ПС-НФФ-600 были обработаны при 870°C, на воздухе, что приводит к полному закрытию пор и получению кварцоподобных стекол (КС-НФФ). По данным химического анализа в исследуемых образцах ВПС и ВКС содержится, мас. %: (0.42–0.71)Na₂O, (6.13–6.76)V₂O₃, (90.60–91.54)SiO₂, (1.76–2.12)Bi₂O₃ [1]. Содержание P₂O₅ и фторид-ионов в ВПС и ВКС не определяли.

Полученные образцы исследовали методом оптической спектроскопии (спектрофотометр СФ-2000). Наименьший разрешаемый спектральный интервал был 1 нм. Предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки для спектрального диапазона 190–390 нм составлял ±0.4 нм, для 390–1100 нм ±0.8 нм. Исследованы зависимости оптической плотности композитов от режима модифицирования ПС (ПС-НФФ-120, ПС-НФФ-400, ПС-НФФ-600) и температуры термообработки ВКМ (400–870°C). Измерения проводили при комнатной температуре на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Исследования распределения элементов выполнены методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с шагом 30–50 мкм. Измерения проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_{α})). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 представлены концентрационные профили элементов по толщине образцов ВКМ (*a–e*) и спектр элементного состава центральной части образцов (*ж*). Методом ЭДС были исследованы ВКМ (400°C) и ВКМ (870°C) в зависимости от режима термического модифицирования ПС. На рис. 1 *ж* показан спектр ВКМ, на котором были обнаружены пики, соответствующие основным компонентам композитов (Si, O, Na, Bi). Данные, полученные методом ЭДС приведены в табл. 1. Установлено, что концентрация кислорода (находится в пределах 45.16–51.16 мас. % и кремния – 39.42–44.71 мас. %) является постоянной по толщине образцов ВКМ всех исследуемых серий. Образцы не содержали фтора и фосфора, бор и азот не были определены, являются легкими элементами. Натрий (0.00–0.83 мас. %) был распределен неравномерно во всех образцах. Распределение и концентрация висмута (0.00–7.11 мас. %) по всей толщине пластин образцов были разными в зависимости от режима термического мо-

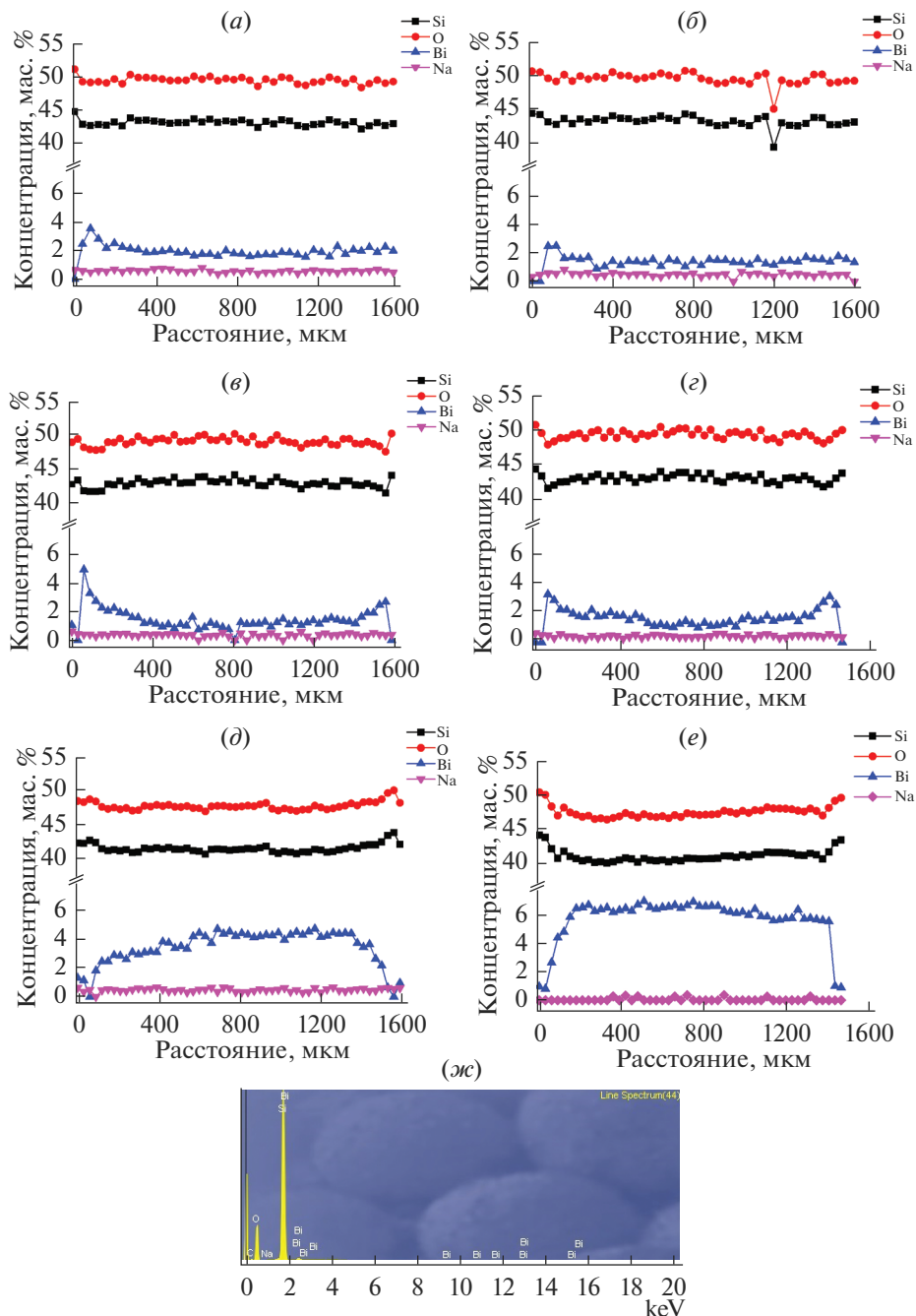


Рис. 1. Концентрационные профили элементов по толщине образцов (по данным ЭДС): (а) ВКМ-400 (ПС-НФФ-120), (б) ВКМ-870 (ПС-НФФ-120), (в) ВКМ-400 (ПС-НФФ-400), (г) ВКМ-870 (ПС-НФФ-400), (д) ВКМ-400 (ПС-НФФ-600), (е) ВКМ-870 (ПС-НФФ-600). Характерный спектр элементного состава (центральной части) образцов ВКМ (ж).

Таблица 1. Элементный анализ образцов по данным энергодисперсионной спектроскопии

Образцы ВКМ	Si	O	Na	Bi
	мас. %			
ВКМ-400 (ПС-НФФ-120)	42.10–44.71	48.38–51.16	0.37–0.81	0.00–3.62
ВКМ-400 (ПС-НФФ-400)	41.50–44.23	47.72–50.45	0.00–0.62	0.00–5.02
ВКМ-400 (ПС-НФФ-600)	40.59–43.76	46.91–50.05	0.00–0.68	0.00–4.78
ВКМ-870 (ПС-НФФ-120)	39.42–44.46	45.16–50.85	0.00–0.83	0.00–2.51
ВКМ-870 (ПС-НФФ-400)	41.58–44.36	47.91–50.75	0.25–0.63	0.00–3.27
ВКМ-870 (ПС-НФФ-600)	40.13–44.18	46.48–50.45	0.00–0.37	0.82–7.11

дифицирования ПС-НФФ и температуры термической обработки ВКМ. Висмут в большинстве образцов ВКМ был распределен достаточно равномерно. В поверхностном слое образцов из-за краевого эффекта наблюдалась измененная концентрация. С ростом температуры наблюдался больший разброс в распределении висмута по толщине образцов, полученных при 400°C (рис. 1а, в, д). Видно, что концентрация висмута в ВКМ на базе ПС-НФФ-600 (рис. 1д, е) в 2–3 раза выше, чем в образцах других серий, что может указывать на кластеризацию висмута в данных композитах.

На рис. 2 показаны спектры оптической плотности образцов в диапазоне 320–900 нм. Были выявлены полосы поглощения в областях 340–344 и 350–365 нм, которые связаны с дефектами в матрицах из термически модифицированных ПС-НФФ.

В зависимости от температуры термообработки образцы меняли свою окраску: медная и бурая (при 400°C), при 650°C становились светло-желтыми или белыми, при 800 и 870°C – белыми. Из рис. 2 видно, что образцы ВКМ, термообработанные при 400 и 650°C, обладают более высокой оптической плотностью по сравнению с образцами, подвергнутыми высокотемпературной термообработке при 800 и 870°C. В [2] было отмечено, что термическая обработка ВКМ приводит к разложению пентагидрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в поровом пространстве образцов с возможным образованием оксинитрата $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ (при 400°C) или формированием оксидов висмута при высокотемпературных обработках. Внутри композитов происходит постепенное изменение параметров порового пространства (пористость W , удельная поверхность пор $S_{\text{уд}}$, средний диаметр пор D) в зависимости от режима термической обработки (400–800°C), а при 870°C поры схлопываются. Известно (см. обзор в [2]), что термическая обработка висмутсодержащих материалов приводит к изменению степени окисления висмута.

У большинства композитов были обнаружены полосы поглощения в диапазоне 390–406 нм, которые являются характерными для Bi^{3+} ионов с переходом $^1\text{D}_2\text{--}^3\text{P}_2$ и Bi_5^{3+} кластеров (см. обзор в [2]).

Установлено, что у ВКМ при 650°C (на основе ПС-НФФ-600) и у ВКМ при 800 и 870°C (вне зависимости от режимов термического модифицирования ПС-НФФ) являются полосы поглощения в диапазонах 485–496 и 557–570 нм, которые относятся к Bi^{2+} центрам с переходами $^2\text{P}_{1/2}\text{--}^2\text{P}_{3/2}$ (2) и $^2\text{P}_{1/2}\text{--}^2\text{P}_{3/2}$ (1) (см. обзор в [2]). При 800 и

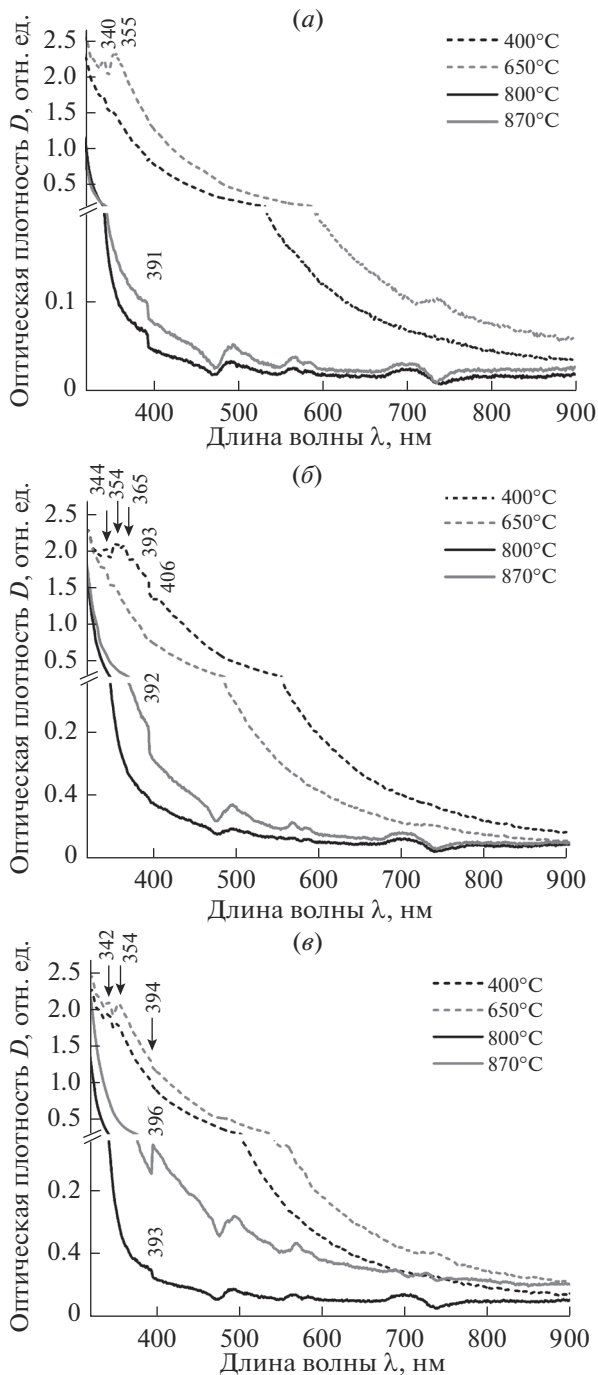


Рис. 2. Спектры поглощения образцов ВКМ в зависимости от температуры термической обработки и условий термического модифицирования ПС-НФФ: (а) ВКМ (ПС-НФФ-120), (б) ВКМ (ПС-НФФ-400), (в) ВКМ (ПС-НФФ-600).

870°C был обнаружен слабый пик при 585 нм, который может быть связан с формированием Bi^{2+} ионов [5]. После обработки при 650°C (на основе ПС-НФФ-120, ПС-НФФ-600) и 800, 870°C на спектрах видны широкие полосы в области 688–740 нм, которые характерны для ионов, димеров и кластеров висмута [5–7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в ВКМ при 650°C (на основе ПС-НФФ-120, ПС-НФФ-600) и у ВКМ при 800 и 870°C происходит формирование Bi^{2+} ионов, димеров и кластеров висмута. Методом энергодисперсионной спектроскопии выявлено, что с ростом температуры термического модифицирования ПС-НФФ наблюдается бóльший разброс в распределении висмута по толщине образцов ВКМ при 400°C по сравнению с ВКМ при 870°C.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны сотрудникам ЛФХС ИХС РАН Т.Г. Костыревой, Е.А. Семеновой и Л.А. Дорониной за проведение химического анализа образцов. Авторы признательны н.с. А.В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследования висмутосодержащих композитов методом энергодисперсионной спектроскопии. Данные, полученные методом БЭТ, предоставлены Т.В. Антроповой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-1914.2018.1). Образцы двухфазных стекол были получены в рамках государственного задания ИХС РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гирсова М.А., Головина Г.Ф. Исследование висмутосодержащих композитов на основе термически модифицированных пористых стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов методом ближней инфракрасной спектроскопии // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 599–606.
<https://doi.org/10.1134/S0132665118060070>
2. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н. Свойства висмутосодержащих высококремнеземных стекол в зависимости от концентрации висмута и режима тепловой обработки. I. Спектрально-оптические свойства // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 464–472.
<https://doi.org/10.7868/S0132665118050025>
3. Пат. 2605711 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 Y 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмутосодержащего кварцоподного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Орден Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. 17 с.: ил.
4. Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф. Влияние состава и температуры тепловой обработки пористых стекол на их структуру и светопропускание в видимой спектральной области // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 6. С. 755–766.
5. Fan X., Su L., Ren G., Jiang X., Xing H., Hu J., Tang H., Li H., Zheng L., Qian X., Feng H. Influence of thermal treatment on the near-infrared broadband luminescence of Bi:CsI crystals // Optical Materials Express. 2013. V. 3. N 3. P. 400–406.
6. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses // Optics Letters. 2008. V. 33. N 13. P. 1488–1490.
7. Murata T., Mouri T. Matrix effect on absorption and infrared fluorescence properties of Bi ions in oxide glasses // J. Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353. N 24–25. P. 2403–2407.