



# **Мезоструктура и фрактальные свойства прозрачных стекол на основе диоксида циркония**

**Н.Н. Губанова, Г.П. Копица, К.В. Ездакова**

***ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина, Россия***

**В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков**

***ИОНХ РАН, Москва, Россия***

**А. Феоктистов, V. Pipich**

***Jülich Centre for Neutron Science, Garching, Germany***

**V. Ryukhtin**

***Nuclear Physics Institute, Prague, Czech Republic***

**B. Angelov**

***Institute of Macromolecular Chemistry, Prague, Czech Republic***



## Стекла на основе $\text{ZrO}_2$

Практическое применение:

- Фотохромные устройства
- Каталитические системы
- Оптические химические сенсоры
- Матрицы для термостойких люминесцентных композитов и нелинейных оптических устройств.

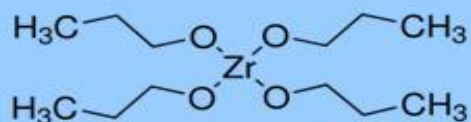
Методы синтеза:

- Спекание
- Плавление
- Золь-гель технология

- Разработка методов синтеза новых прозрачных пористых стекол на основе диоксида циркония, без введения в реакционную смесь алкоголятов кремния.
- Анализ процессов формирования прозрачных пористых стекол на основе диоксида циркония и изучение влияния условий синтеза на их микро и мезоструктуру.

## Пропилат циркония (IV)

70% по масс. в пропанол-1



+  $\text{HNO}_3$ , 70% по масс.

+ растворитель  
(этанол, пропанол-2)

растворитель  
(этанол, пропанол-2)

+  $\text{H}_2\text{O}$

Синтез при  $t=0^\circ\text{C}$

Синтез при  $t=20^\circ\text{C}$

Медленное  
высушивание  
при  
температуре  
**50-150 °C**  
в течении  
**4 месяцев**

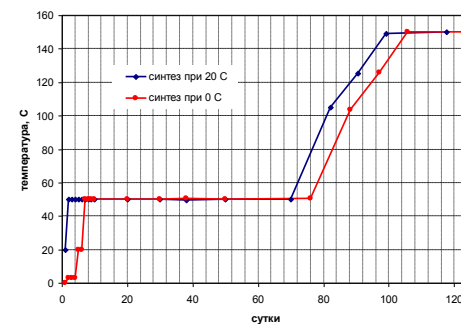


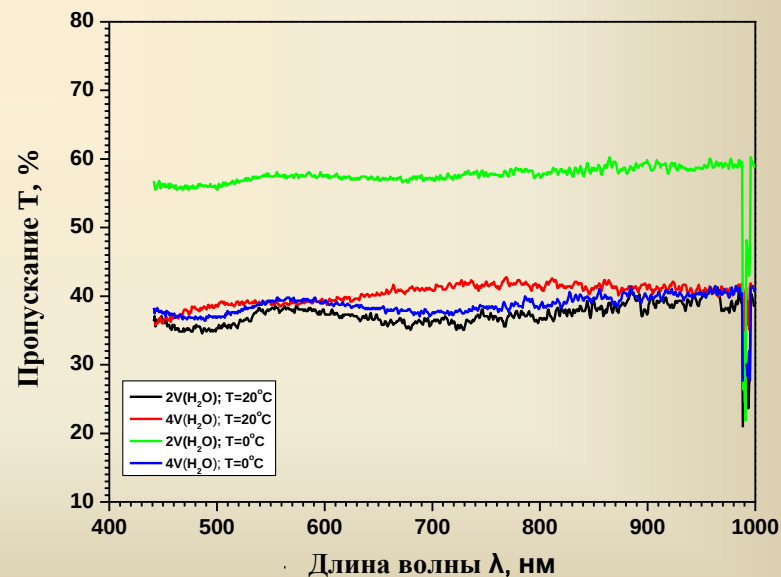
Таблица 1. Условные обозначения образцов стекол, приготовленных с использованием  $\text{HNO}_3$

|                                 | Соотношение $\text{Zr}:\text{H}_2\text{O}$ , моль |                                |                                |
|---------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                                 | 1:10.58<br>(14% масс.)                            | 1:5.29<br>(7.5% масс.)         | 1:2.65<br>(4% масс.)           |
| Синтез при $T=20^\circ\text{C}$ | 4V( $\text{H}_2\text{O}$ )                        | 2V( $\text{H}_2\text{O}$ )     | 1V( $\text{H}_2\text{O}$ )     |
| Синтез при $T=0^\circ\text{C}$  | 4V( $\text{H}_2\text{O}$ )-ice                    | 2V( $\text{H}_2\text{O}$ )-ice | 1V( $\text{H}_2\text{O}$ )-ice |

Фотография стекол на основе  $\text{ZrO}_2$

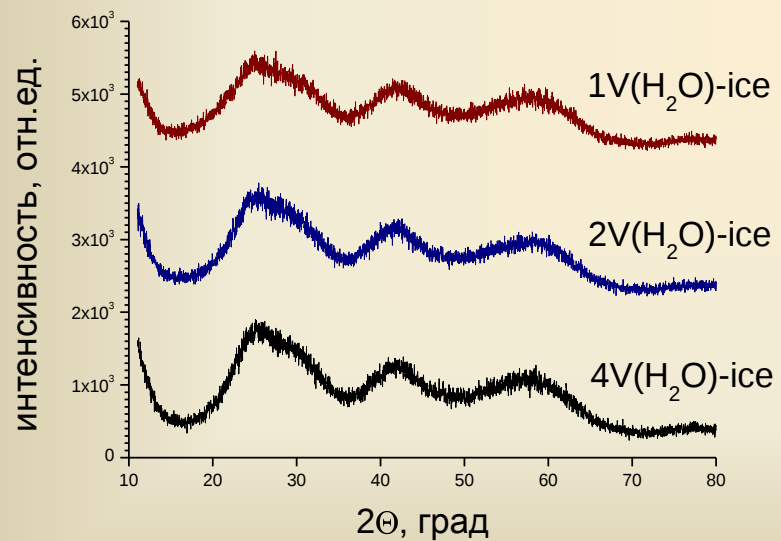
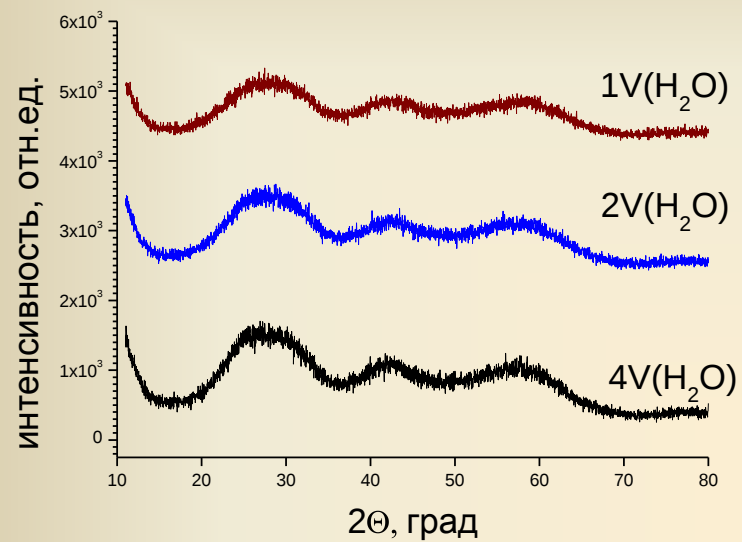


Светопропускание в видимой области спектра

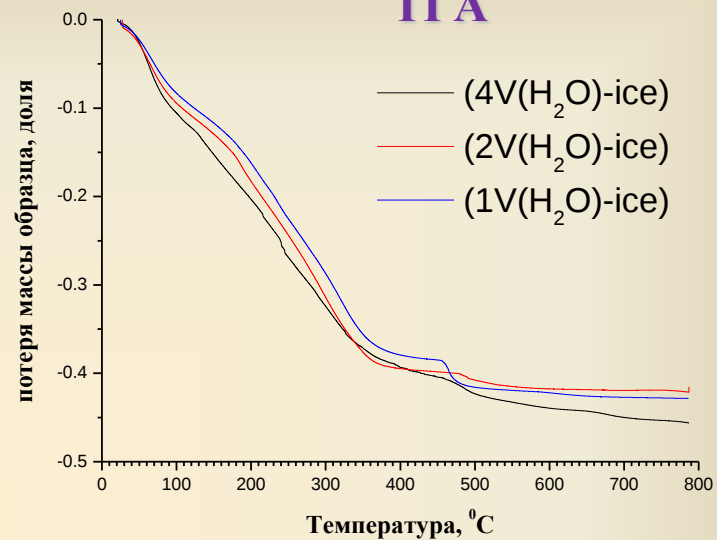


Коэффициент преломления для 1V( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $n_d = 1.783 \pm 0.006$

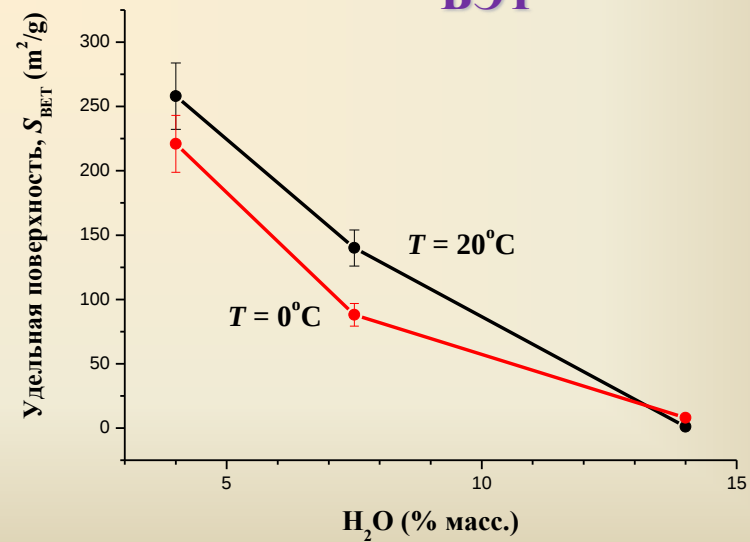
## РФА



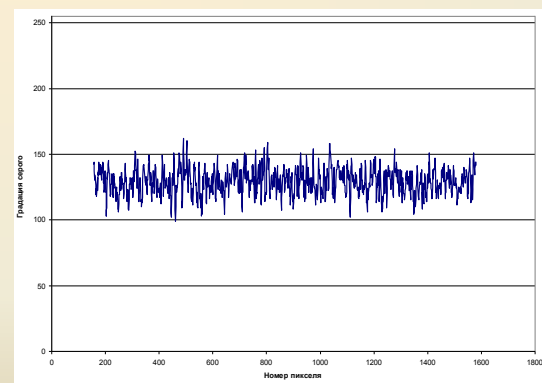
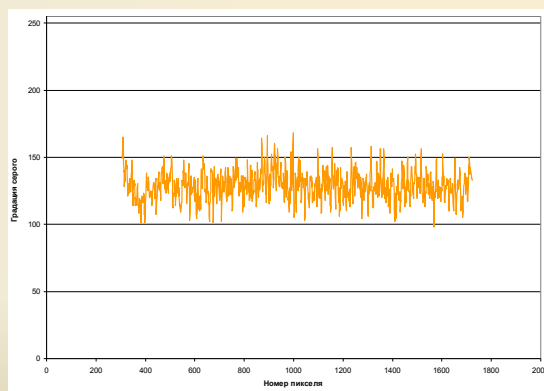
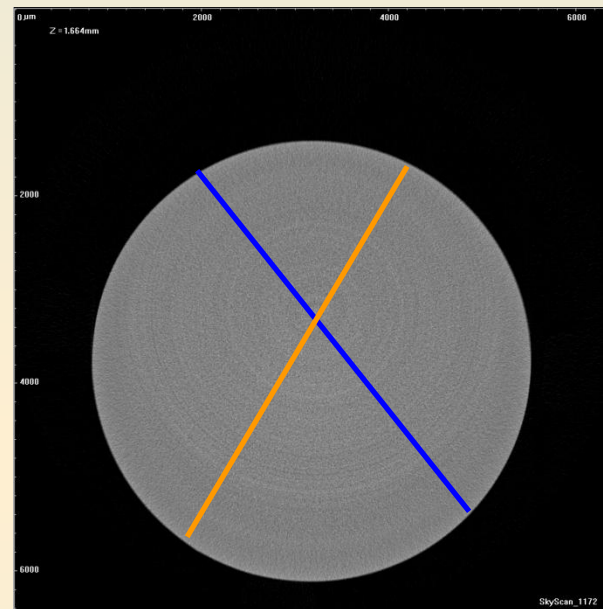
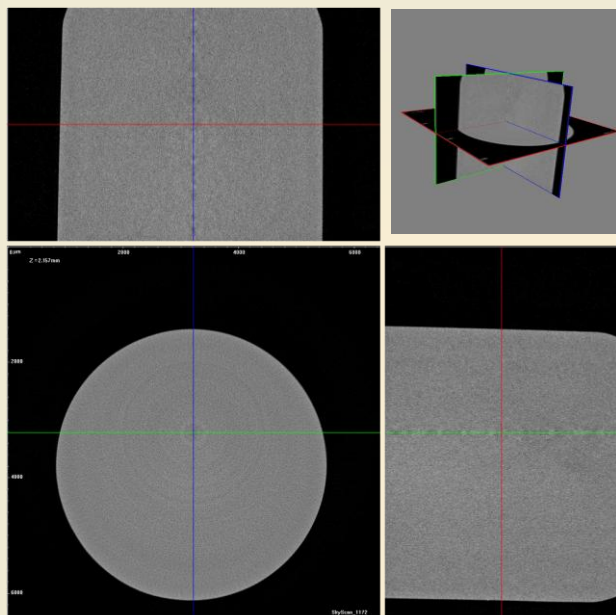
## ТГА



## БЭТ

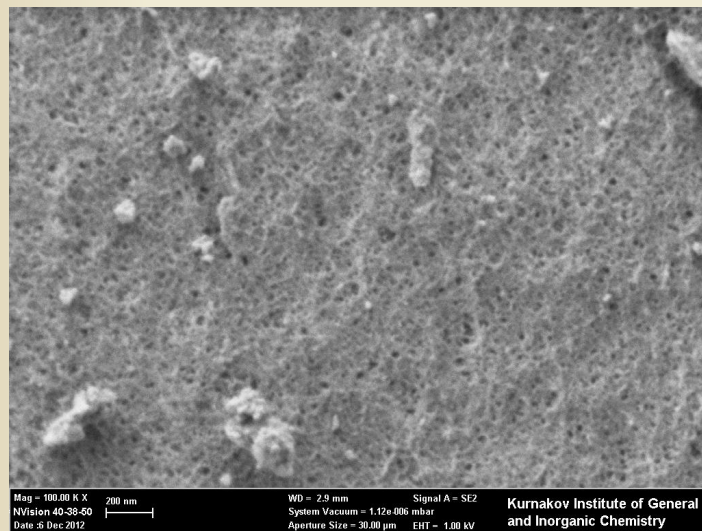


## Рентгеновская компьютерная микротомография

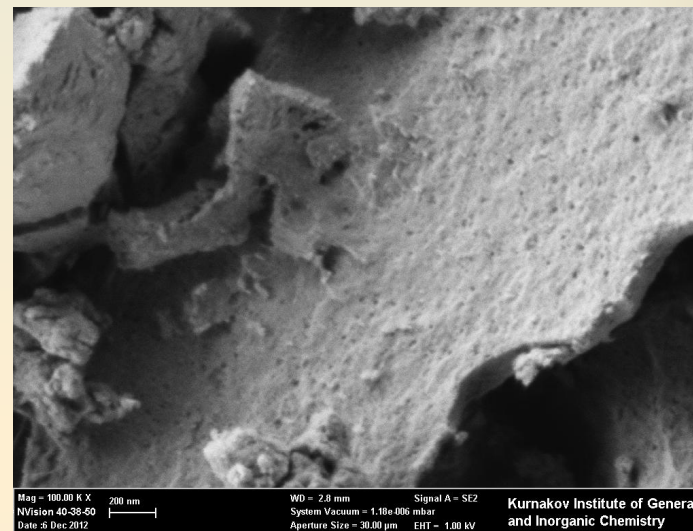


Рентгеновские плоскостные срезы образца в трех плоскостях  $1V(H_2O)$

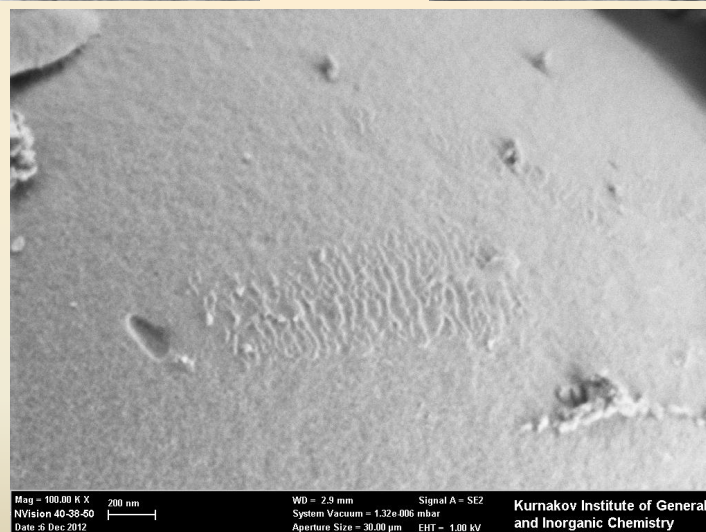
## Растровая электронная микроскопия



1V(H<sub>2</sub>O)-ice

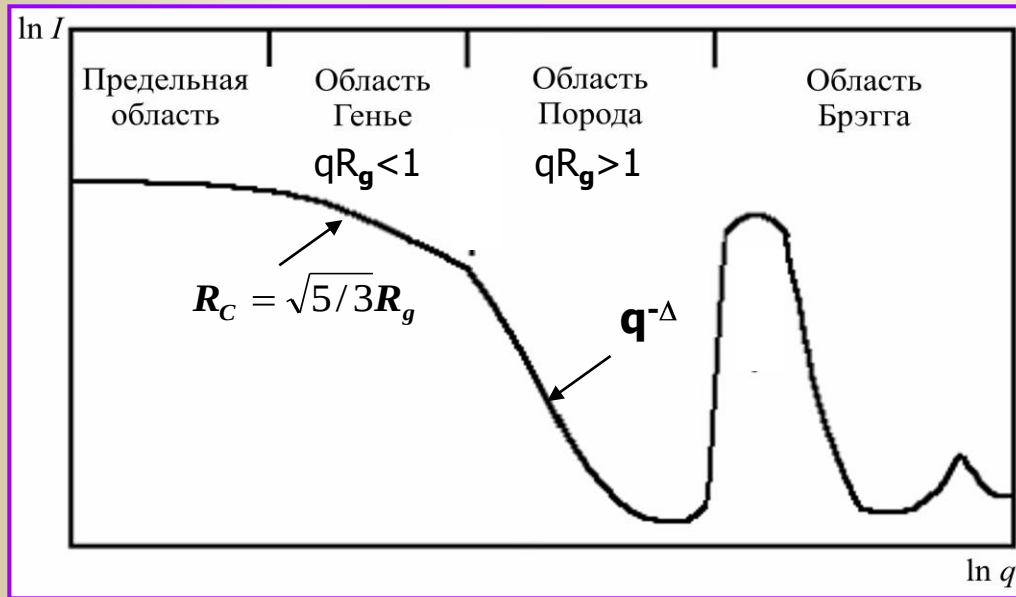


2V(H<sub>2</sub>O)-ice

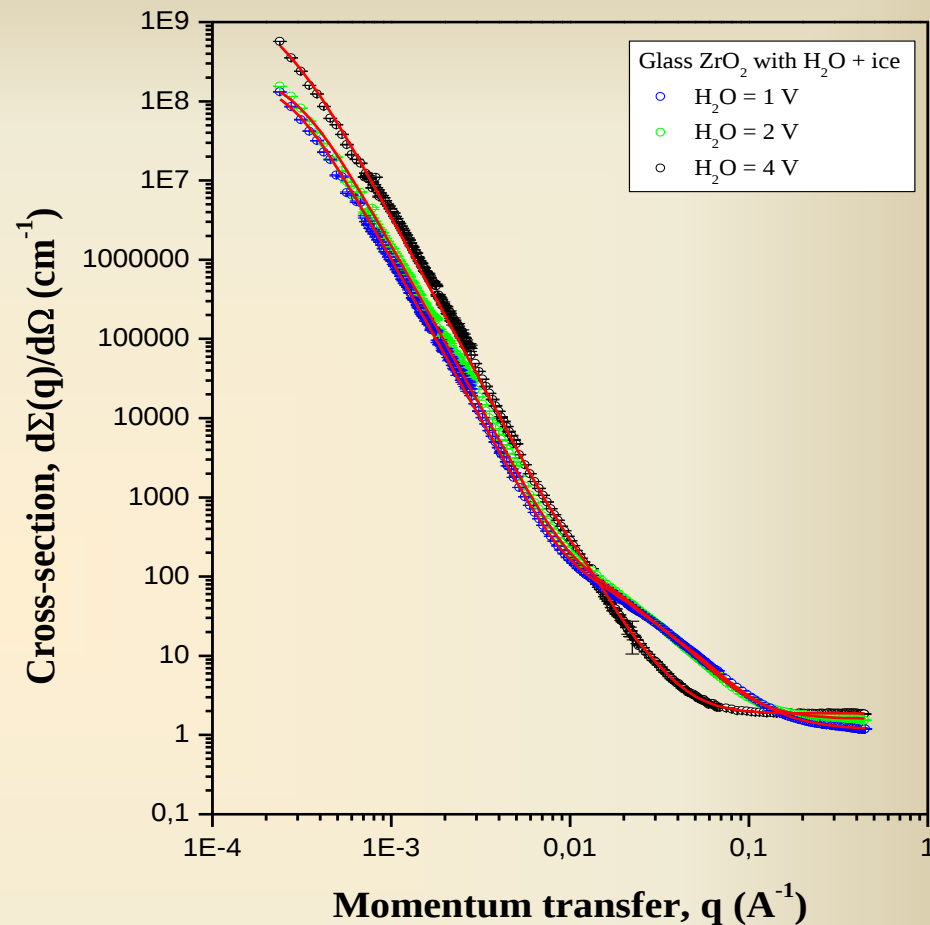
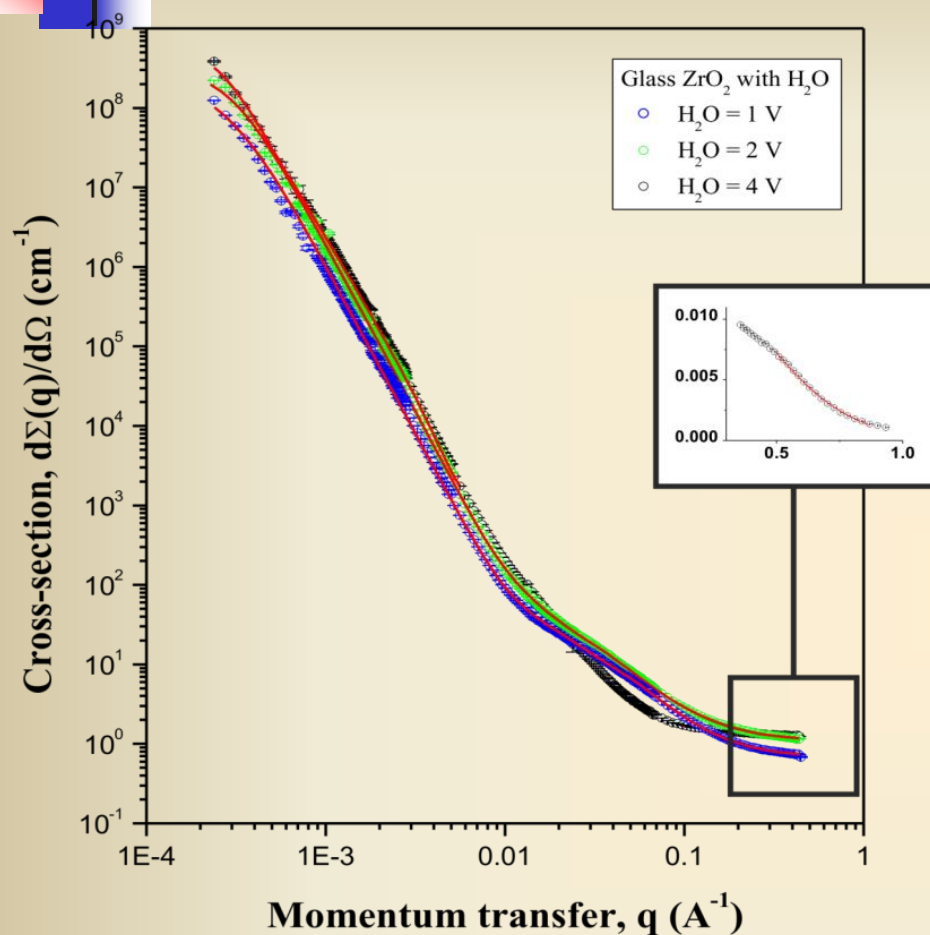


4V(H<sub>2</sub>O)-ice

$$I_S \sim q^{-\Delta}, \text{ при } qR > 1$$

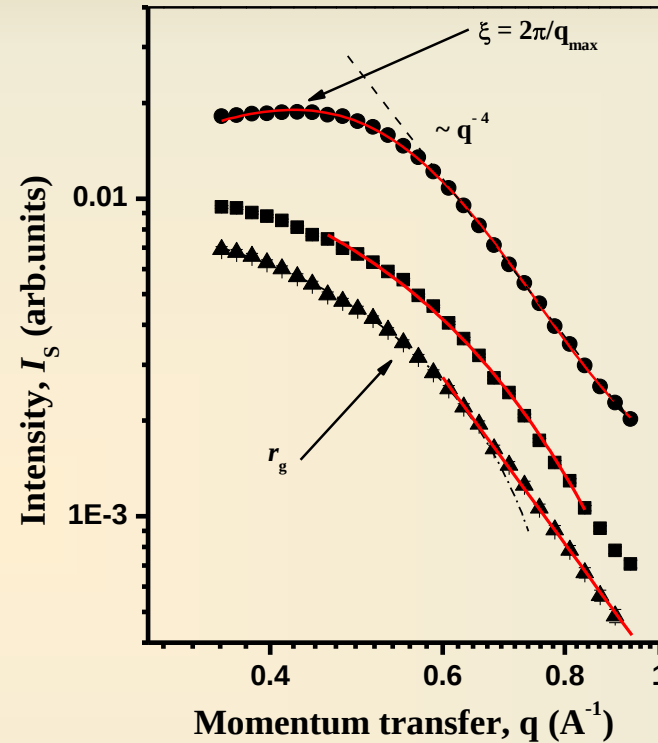
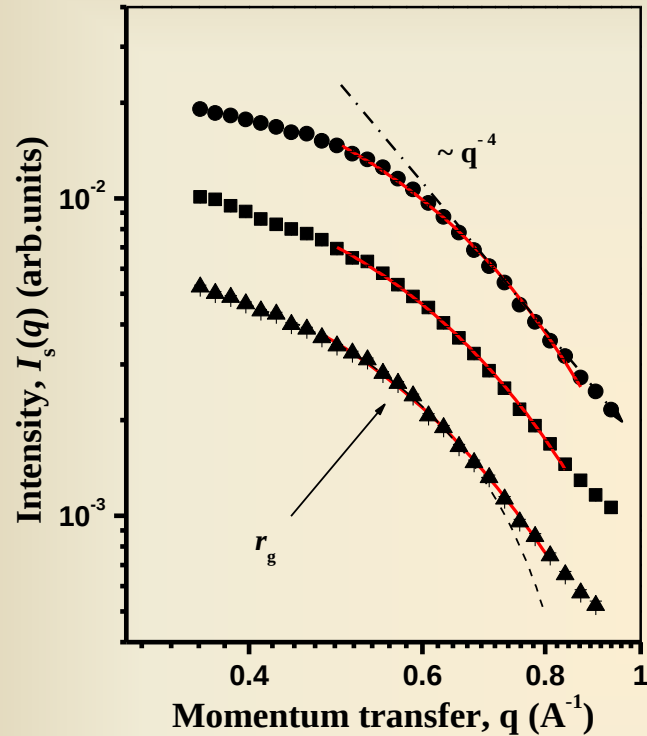


| Рассеивающая система                  | Показатель степени $\Delta$              |
|---------------------------------------|------------------------------------------|
| Массовый (объемный) фрактал           | $1 \leq D_m < 3$                         |
| Поверхностный фрактал                 | $3 < 6 - D_s \leq 4$                     |
| Неоднородность с гладкой поверхностью | 4                                        |
| «Диффузная» поверхность               | $4 + 2\beta$ , где $0 \leq \beta \leq 1$ |
| Сильно сплюснутая частица             | 2                                        |
| Сильно вытянутая частица              | 1                                        |



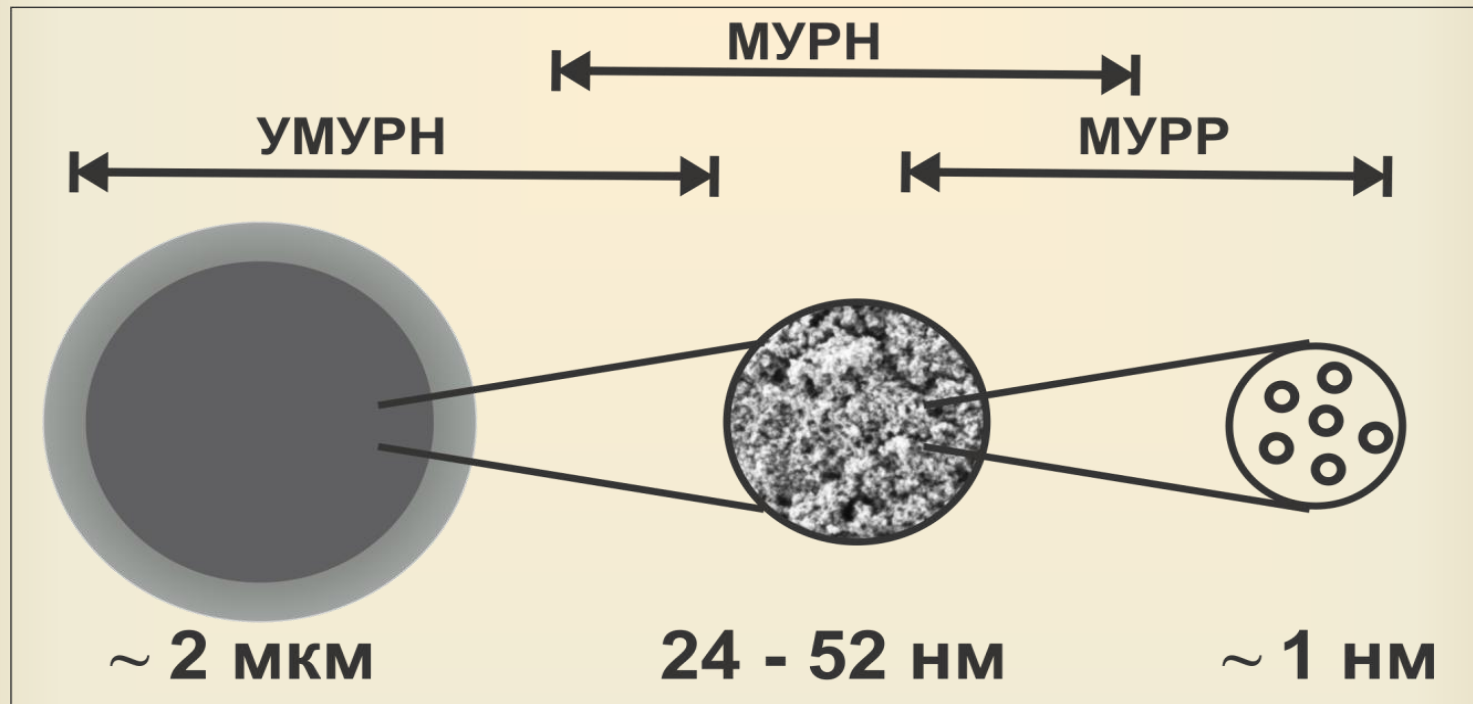
Зависимости дифференциального сечения  $d\Sigma(q)/d\Omega$  МУРН образцами прозрачных стекол на основе диоксида циркония, от  $q$ .

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \sum_{i=1}^m \left( G_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}\right) \left[ \frac{(\text{erf}(q R_{gi} / \sqrt{6}))^3}{q} \right]^{n_i} \right) + I_{inc}$$



Зависимости интенсивности  $I_s(q)$  МУРР образцами стекол на основе диоксида циркония, синтезированных с разным количеством воды (круг – 4% масс., квадрат – 7.5% масс. и треугольник – 14% масс.) при температурах 20 (а) и 0 (б)  $^{\circ}\text{C}$ , от переданного импульса  $q$ .

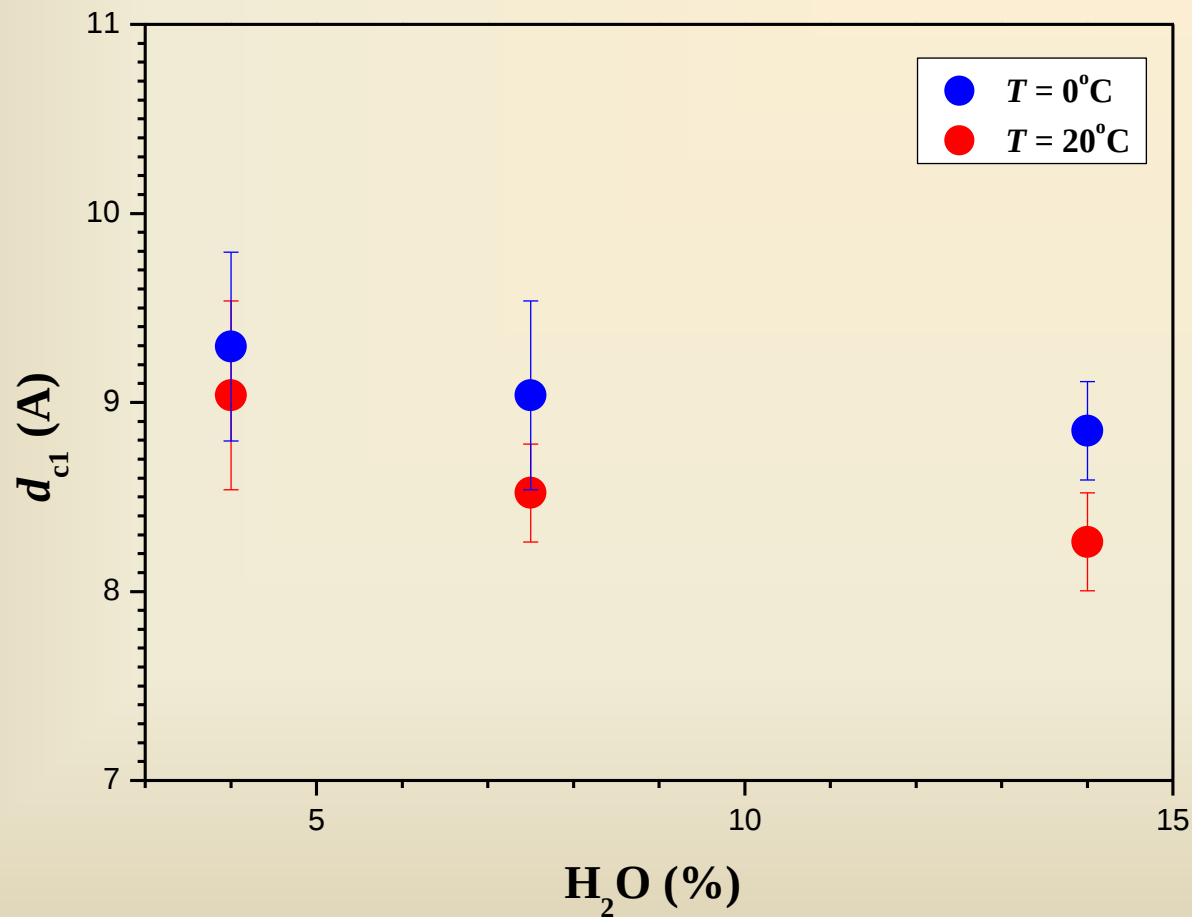
$$I_s(q) = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{q^2 r_g^2}{3}\right) + B_0 \left[ \frac{(\text{erf}(qr_g / \sqrt{6}))^3}{q} \right]^n$$



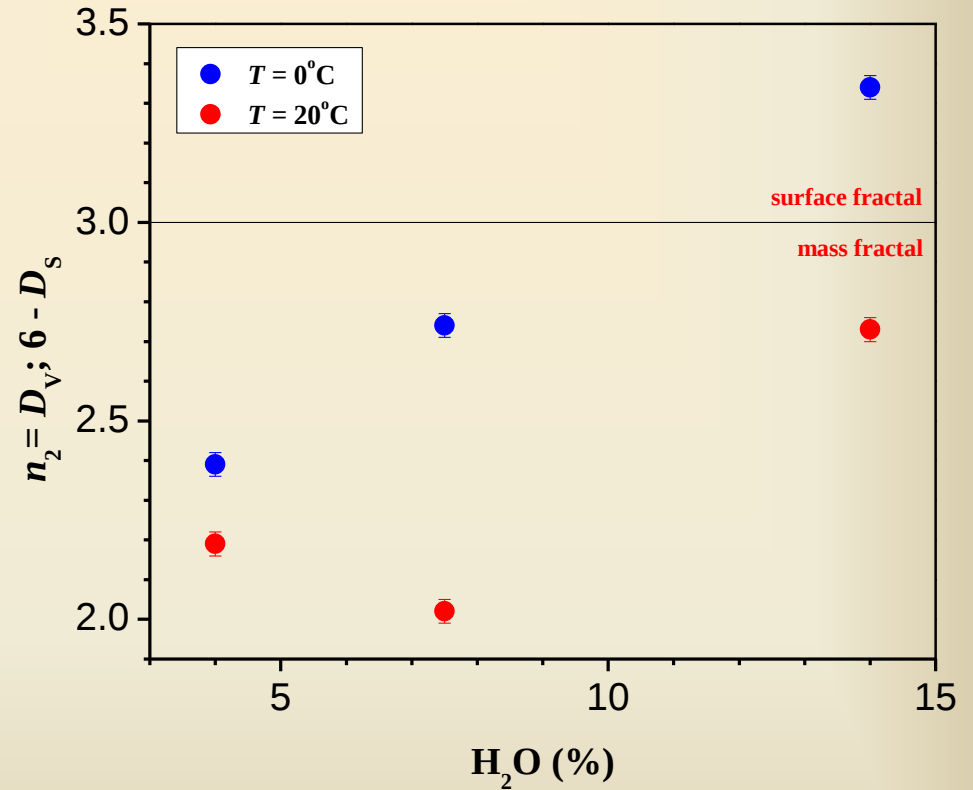
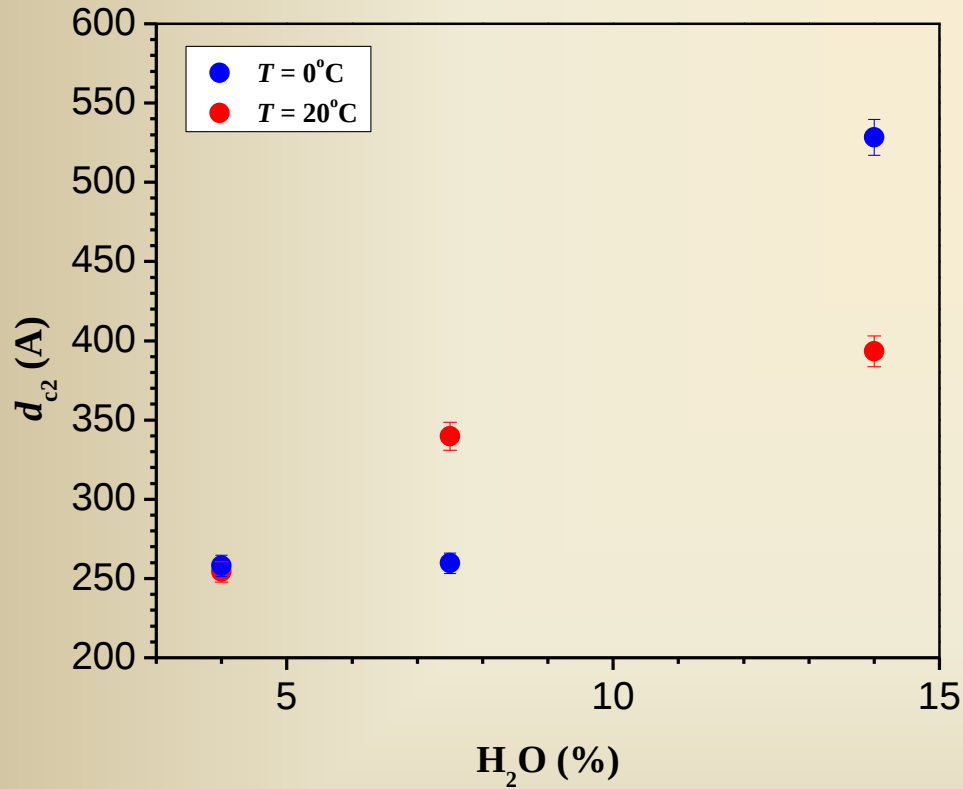
Агрегаты с  
диффузной  
поверхностью

Кластеры,  
являющиеся  
объемными или  
поверхностными  
фракталами

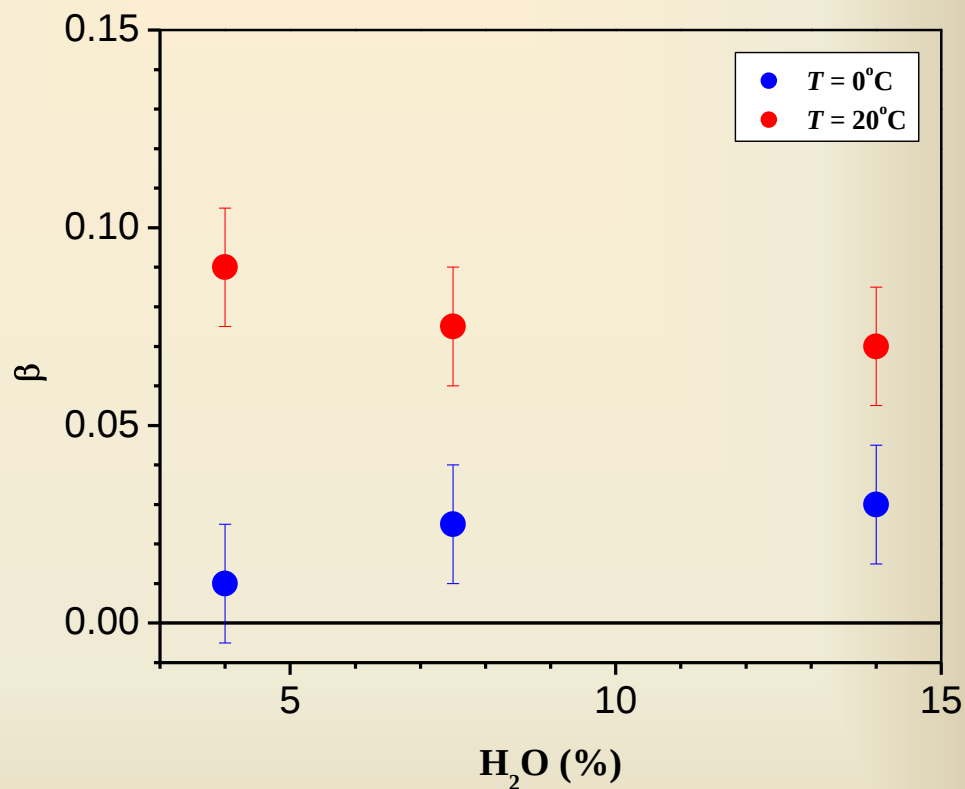
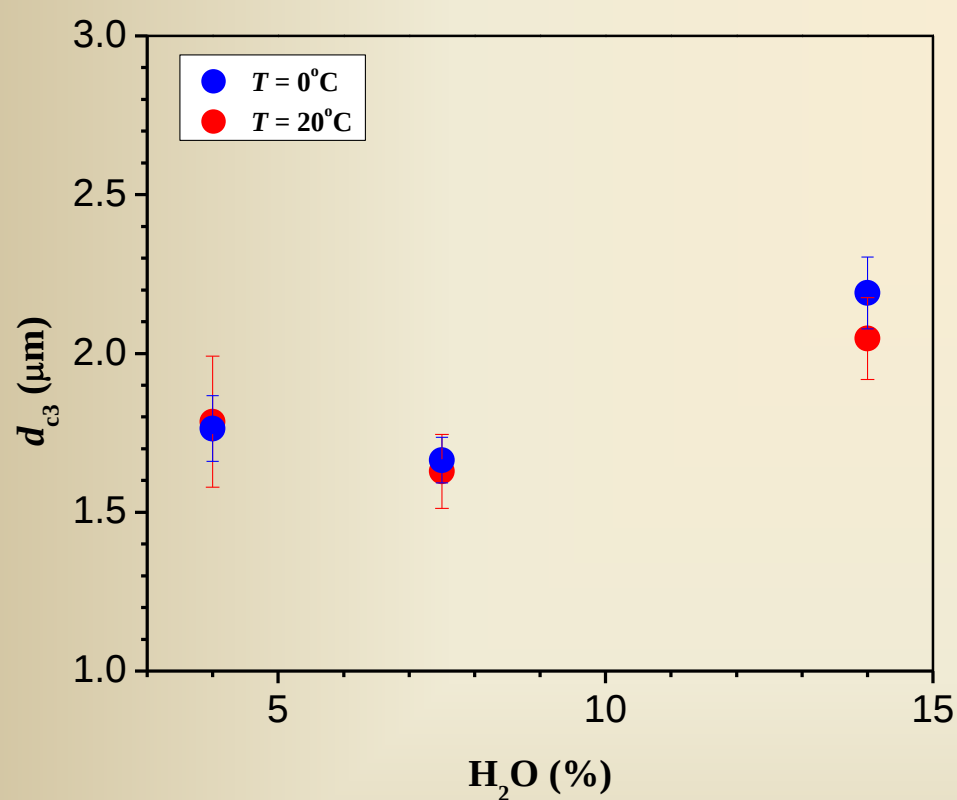
Частицы с  
гладкой  
поверхностью



Зависимости характерного размера  $d_c$  первичных частиц от количества добавляемой при синтезе воды.



Зависимости верхней границы самоподобия  $d_{c_1}$  и показателя степени  $n_1$  для фрактальных кластеров 2-го структурного уровня от количества добавляемой при синтезе воды.

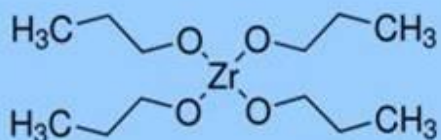


Зависимости характерного размера  $d_{c3}$  и показателя степени  $\beta$  крупномасштабных агрегатов 3-го структурного уровня от количества добавляемой при синтезе воды.

# Схема синтеза циркониевых стекол с уксусной предысторией

Пропилат циркония (IV)

70% по масс. в пропанол-1



+ пропанол-1

+  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
ледяная

Синтез при  $t=0^\circ\text{C}$

Синтез при  $t=20^\circ\text{C}$

Медленное  
высушивание  
при  
температуре  
 $50-150^\circ\text{C}$   
в течении  
4 месяцев

$\text{CH}_3\text{COOH}$   
раствор

1V ( $\text{H}_2\text{O}$ ) : 1V ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

2V ( $\text{H}_2\text{O}$ ) : 3V ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

4V ( $\text{H}_2\text{O}$ ) : 7V ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

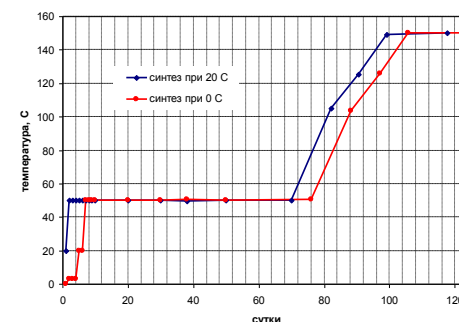


Таблица 2. Условные обозначения образцов стекол, приготовленных с использованием  $\text{CH}_3\text{COOH}$

|                                 | Соотношение $\text{Zr}:\text{H}_2\text{O}$ , моль |                                  |                                |
|---------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|                                 | 1:4.1<br>(5.23% масс.)                            | 1:3.3<br>(4.17% масс.)           | 1:3<br>(3.79% масс.)           |
| Синтез при $T=20^\circ\text{C}$ | 1.4V( $\text{H}_2\text{O}$ )                      | 1.1V( $\text{H}_2\text{O}$ )     | 1V( $\text{H}_2\text{O}$ )     |
| Синтез при $T=0^\circ\text{C}$  | 1.4V( $\text{H}_2\text{O}$ )-ice                  | 1.1V( $\text{H}_2\text{O}$ )-ice | 1V( $\text{H}_2\text{O}$ )-ice |

## Методы анализа

### Фотография стекол на основе $\text{ZrO}_2$



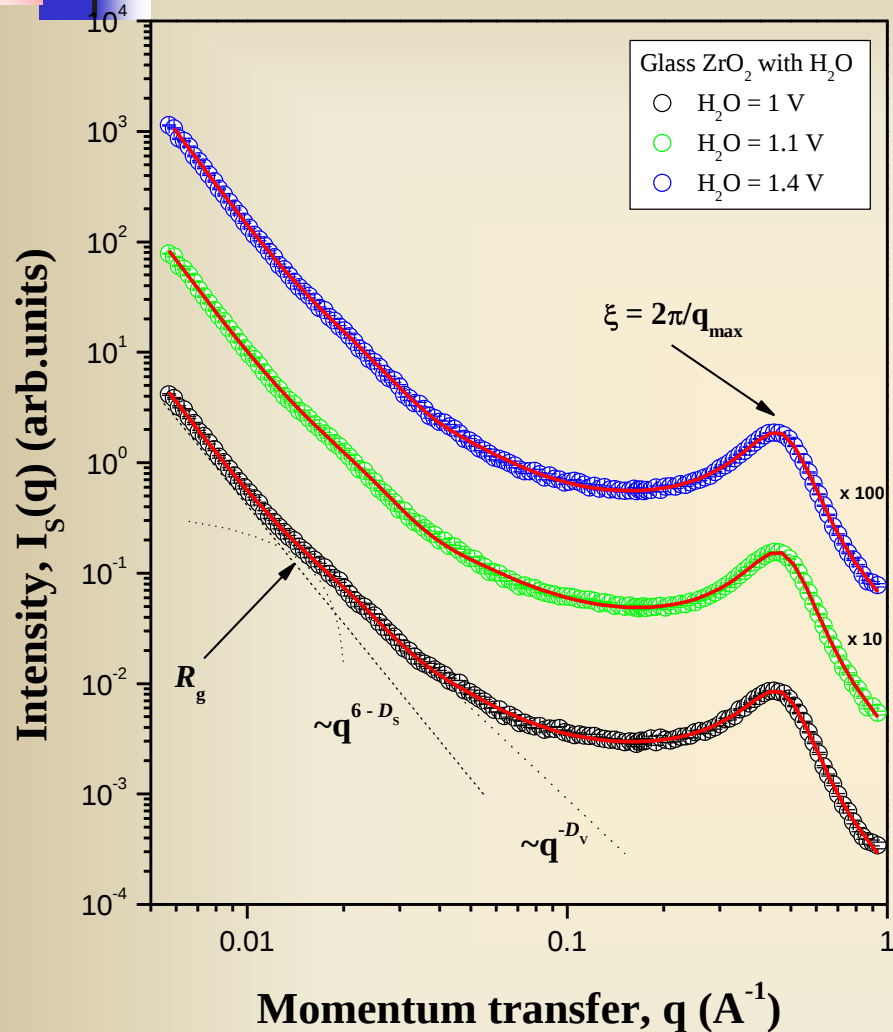
- XRD – рентгенофазовый анализ:

**Все образцы – рентгеноаморфны;**

- ТЕМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- BET – низкотемпературная адсорбция азота:

**для образцов 1V( $\text{H}_2\text{O}$ ) и 1.1V( $\text{H}_2\text{O}$ )-ice  $S_{\text{уд}} = 204$  и  $229 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно**

- Светопропускание:  $T \approx 80\%$  для образца 1V( $\text{H}_2\text{O}$ )
- МУРР



Импульсные зависимости интенсивности  $I_s(q)$  МУРР образцами стекол на основе  $ZrO_2$ , синтезированных с разным количеством воды при  $T = 20^\circ C$ .

При  $q < 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ :

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \sum_{i=1}^m \left( G_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}\right) \left[ \frac{(\text{erf}(q R_{gi} / \sqrt{6}))^3}{q} \right]^{n_i} \right)$$

При  $q > 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ :

$$I_s(q) = AF(q)^2 S(q)$$

$$AF(q)^2 = G_1 \cdot \exp\left(-\frac{q^2 r_{g1}^2}{3}\right) + B_1 \left[ \frac{(\text{erf}(q r_{g1} / \sqrt{6}))^3}{q} \right]^{n_1}$$

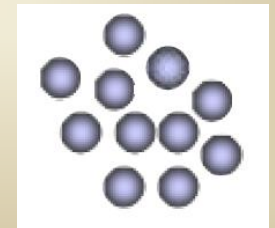
$$S(q) = \frac{1}{(1 + k\Theta)} \quad \text{— структурный фактор}$$

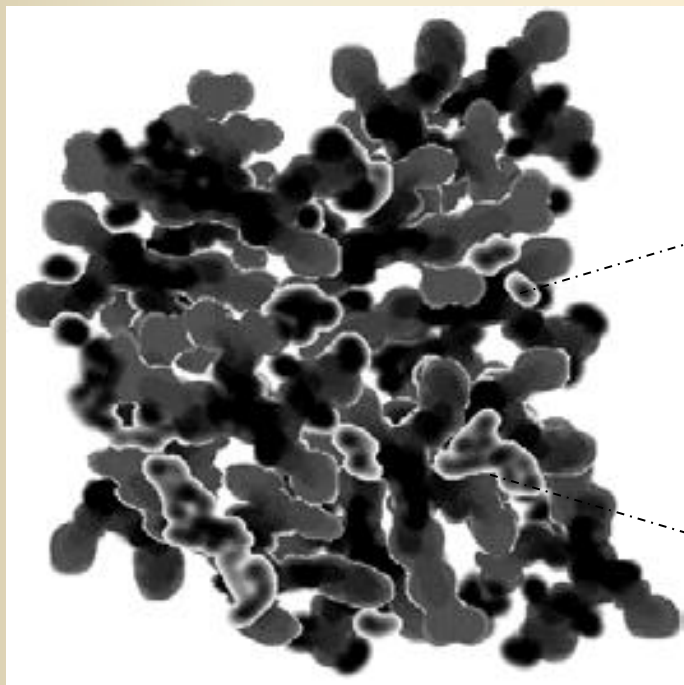
где  $\Theta$  — форм-фактор для структурных сферических корреляций масштаба  $\xi$ :

$$\Theta = 3 \cdot \frac{(\sin(q\xi) - q\xi \cdot \cos(q\xi))}{q\xi^3}$$

Фактор упаковки:  $0 < \kappa < 5.92$   
( $\kappa < 3$  — слабые корреляции)

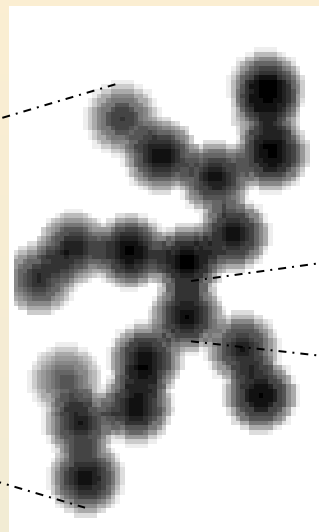
Радиус корреляций:  $\xi = 2\pi/q_{\max}$





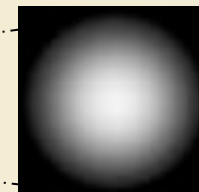
Агрегаты с развитой  
фрактальной  
поверхностью

$d > 140$  нм



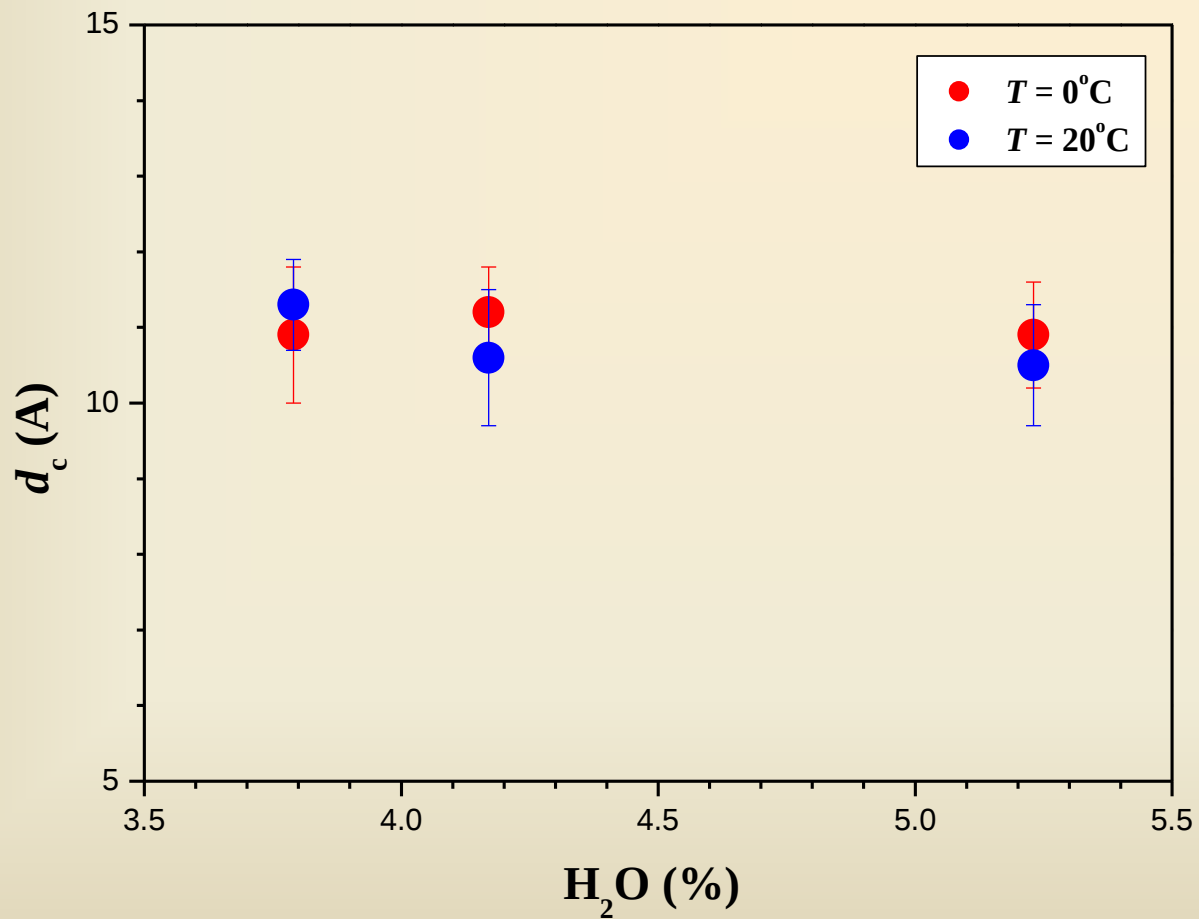
Объемно  
фрактальные  
кластеры

26 – 28 нм

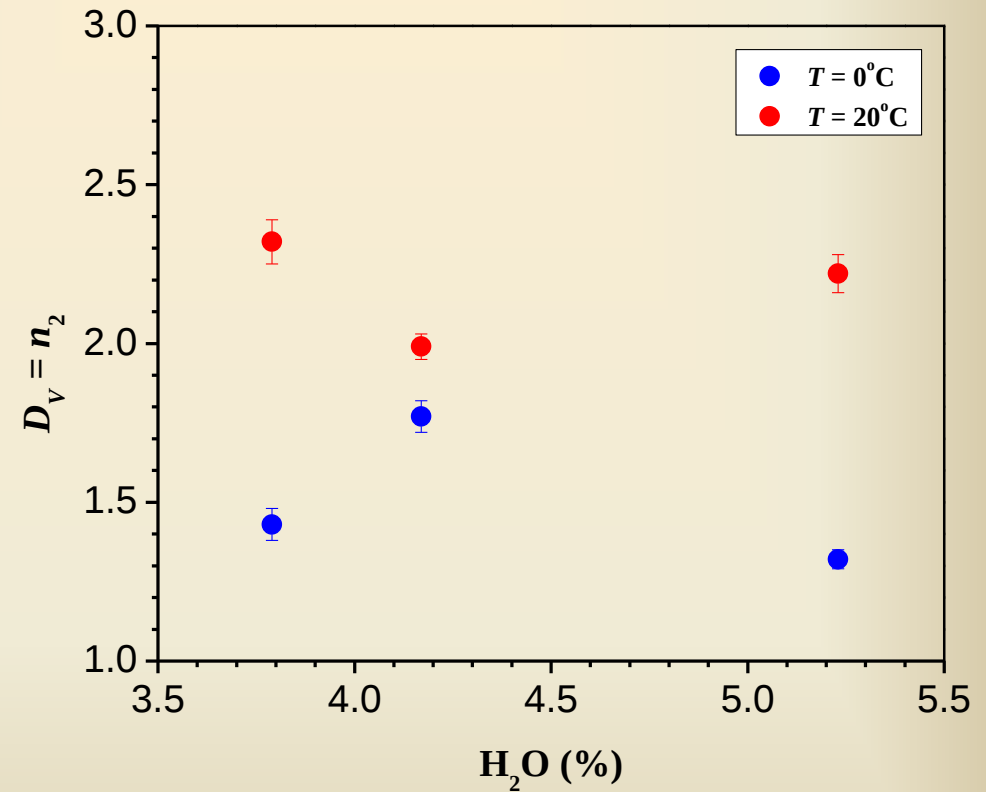
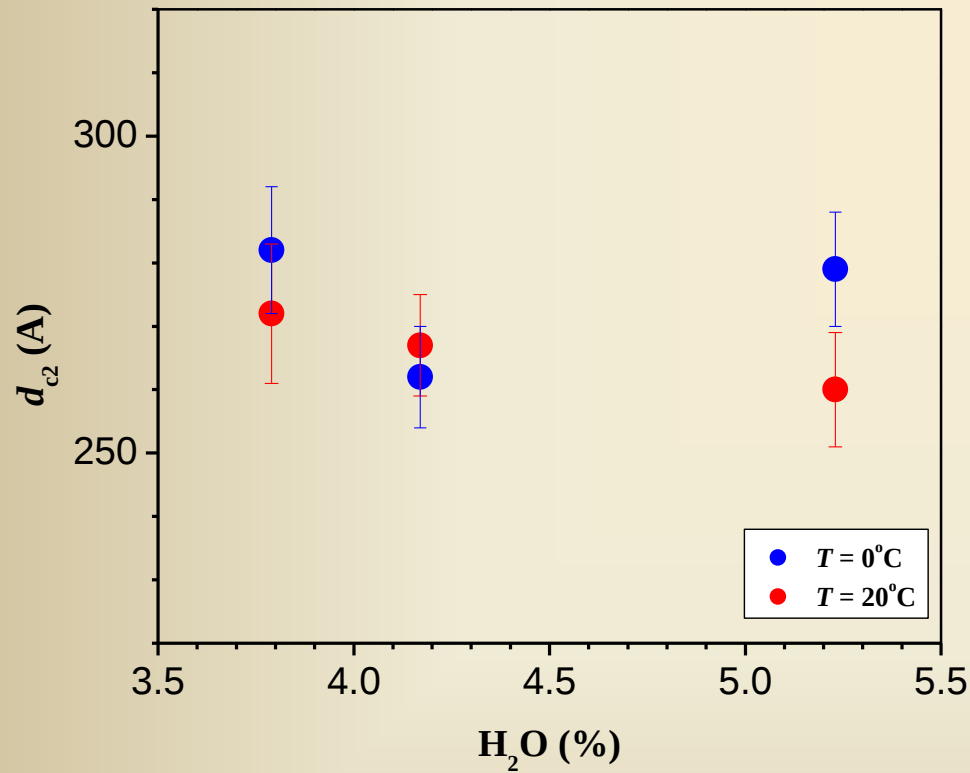


Частицы с  
гладкой  
поверхностью

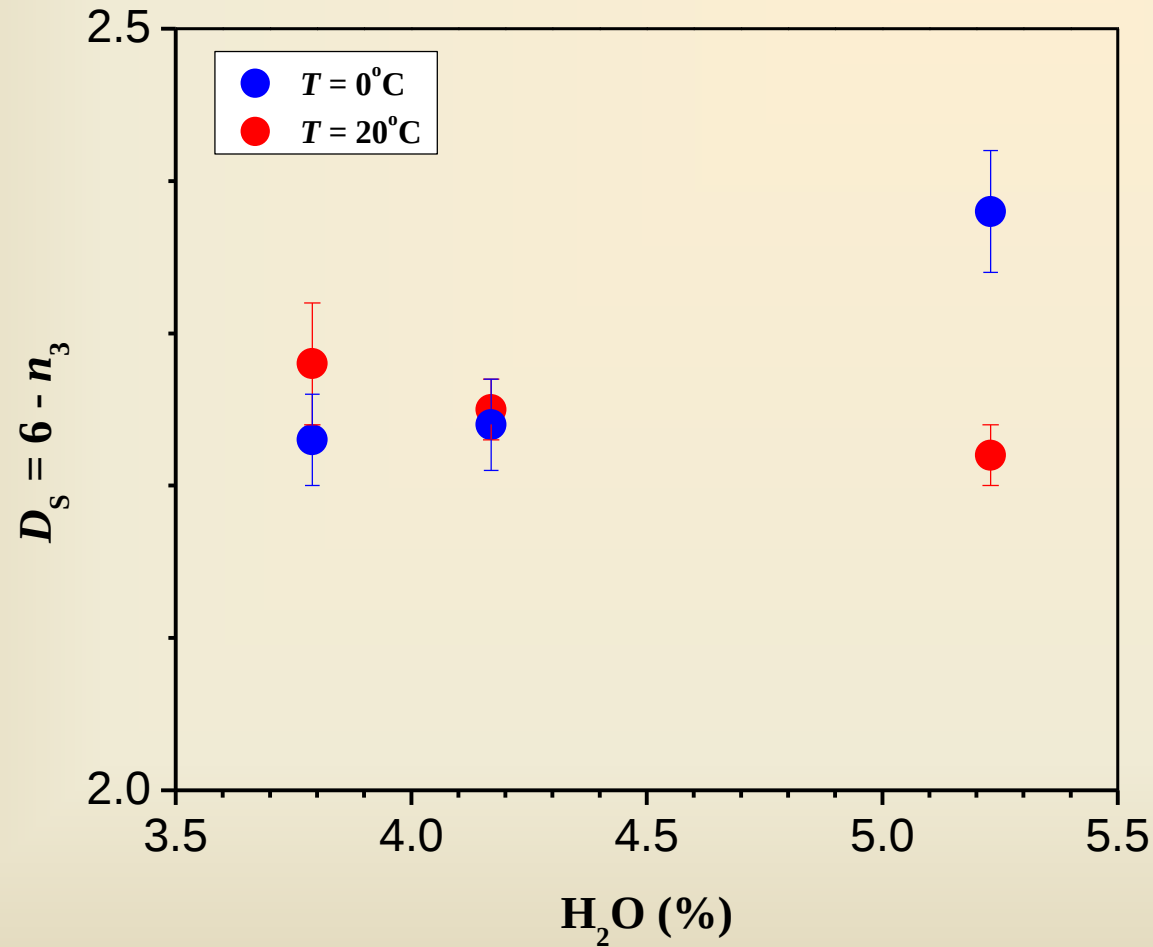
$\sim 1$  нм



Зависимости характерного размера  $d_{c1}$  первичных частиц от количества добавляемой при синтезе воды.



Зависимости верхней границы самоподобия  $d_{c_2}$  и фрактальной размерности  $D_v$  кластеров 2-го структурного уровня от количества добавляемой при синтезе воды.



Зависимости фрактальной размерности  $D_s$  поверхности крупномасштабных агрегатов 3-го структурного уровня от количества добавляемой при синтезе воды.

- Впервые, с помощью золь-гель метода, синтезированы образцы монолитных прозрачных стекол на основе диоксида циркония.
- Проведено исследование микро- и мезоструктуры, в том числе фрактальной структуры, прозрачных стекол на основе диоксида циркония методами: БЭТ, РФА, МКТ, РЭМ, УМУРН, МУРН и МУРР. Комплексный анализ полученных данных показал, что:
  1. Все образцы являются рентгеноаморфными и характеризуются высокой удельной поверхностью до 250 м<sup>2</sup>/г.
  2. Все полученные стекла представляют собой системы с трехуровневой иерархической организацией структуры.
  3. Условия синтеза: используемая кислота, концентрация Н<sub>2</sub>О в исходном растворе и температура синтеза оказывают существенное влияние на структурные характеристики стекол.



Спасибо за внимание !