

Looking inside nanoporous silica composites using neutrons

It has just been two decades since the synthesis of a revolutionary periodic nanoporous material on the basis of amorphous silica. The extraordinary properties inherent in this material (large active surface area, regular and perfectly ordered pores along with chemical stability, heat resistance and biocompatibility) immediately interested the scientific community with their enormous application potential. The applications taking advantage of longitudinal and mutually isolated pores for creating nanocomposite materials witnessed particularly high interest in catalysis, cryomagnetic refrigeration, engineering, and environmental industry. Successful applications, however, inevitably require profound

knowledge of both external and internal structural characteristics of such nanocomposite materials. Fortunately, neutrons come to the rescue with their high penetration depth for silicon, and hence their ability to characterize nanoparticles that fill the pores of silica.

A team of researchers from Pavol Jozef Šafárik University in Košice (Slovakia) and FLNP, using small-angle neutron scattering (SANS), investigated nanocomposite systems designed primarily for biomedical applications. The systems were based on mesoporous amorphous silica matrices SBA-15 and SBA-16, which are characterized by hexagonal (elongated parallel nanopores) and cubic (spherical

Fig. 1

Illustration of the SBA-15 (upper panel) and SBA-16 (lower panel) nanocomposite preparation and structure organization functionalized by the introduction of Fe_2O_3 or Gd_2O_3 nanoparticles (right-hand schemes).

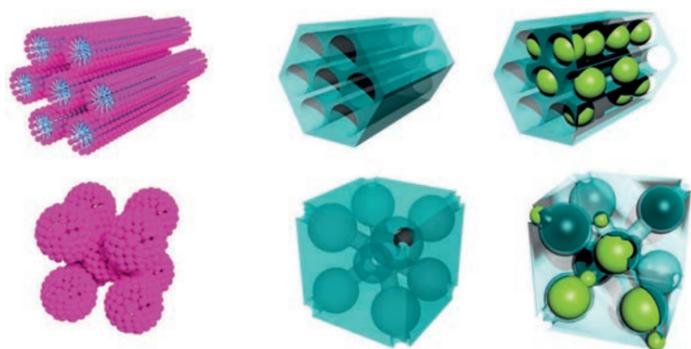


Рис. 1

Иллюстрация приготовления и структурной организации нанокомпозитов SBA-15 (верхний ряд) и SBA-16 (нижний ряд), функционализированных введением в структуру наночастиц Fe_2O_3 или Gd_2O_3 (схемы справа).

Заглядывая внутрь нанопористых кремниевых композитов

Прошло всего два десятилетия с момента синтеза революционного нанопористого материала с периодической структурой на основе аморфного кремнезема. Необычные свойства, присущие этому материалу — большая активная поверхность, регулярные и идеально упорядоченные поры, а также химическая стойкость, термостойкость и биосовместимость — сразу же заинтересовали научное сообщество своим огромным прикладным потенциалом. Приложения, использующие преимущества продольных и взаимно изолированных пор для создания нанокompозитных материалов, вызвали особенно большой интерес для применения в катализе, криомагнитном охлаждении, машиностроении и экоиндустрии. Однако успешное применение неизбежно требует глубоких знаний как внешних,

так и внутренних структурных характеристик таких нанокompозитных материалов. К счастью, нейтроны приходят на помощь благодаря своей большой глубине проникновения в кремний и, следовательно, своей способности характеризовать наночастицы, заполняющие поры кремнезема.

Группа исследователей из Университета Павла Йозефа Шафарика в Кошице (Словакия) и ЛНФ исследовала с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) нанокompозитные системы, предназначенные в первую очередь для биомедицинских применений. Основу систем составляли мезопористые матрицы аморфного кремнезема SBA-15 и SBA-16, для которых характерны соответственно гексагональные (из вытянутых параллельных нанопор) и кубические (из

separated nanopores) superlattices, respectively (see Fig. 1). Iron-oxide or gadolinium-oxide nanoparticles (NPs) were introduced into the pores of the matrix by chemical wet impregnation. A thorough study of the systems by standard experimental methods (TEM, XRD, sorption and magnetic measurements) provided the evidence of successful incorporation of nanoparticles into the matrix pores. However, crucial characteristics of their size distribution, concentration, and real shape were obtained primarily by using SANS.

By virtue of the unique properties of neutrons, insight into the inner structure and matter organization of this kind of systems was facilitated for the first time. Based on rigorous experimental support, a fundamental model describing the neutron scattering intensity distribution was proposed by as-

suming a general additivity of structural features. The neutron scattering of the nanocomposite under study was decomposed into the sum of contributions originating from the hollow matrix and a system of randomly distributed polydisperse NPs (Fig. 2).

In the result of the conducted studies, information on the sizes of nanoparticles and their polydispersity was obtained, which demonstrated a direct impact of these characteristics on the nanocomposite magnetocaloric effect (MCE). MCE is related to a magneto-thermodynamic phenomenon, i. e. a change in temperature in a material in response to a change in the applied magnetic field. Even though the phenomenon has been known for more than a century now, it is the current progress in modern materials science that facilitates its practical application up to room temperature.

Fig. 2

The SANS data were decomposed to the contribution of various components represented for the most part by the ordered cylindrical pores (green curve) and polydisperse systems of spherical NPs (blue curve).

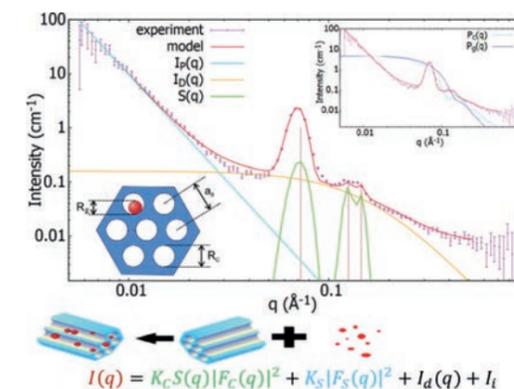


Рис. 2

Данные МУРН были разложены на вклады от различных компонентов: упорядоченных цилиндрических пор (зеленая кривая) и системы полидисперсных сферических наночастиц (синяя кривая).

сферических разделенных нанопор) сверхрешетки (см. рис. 1). Наночастицы оксида железа или оксида гадолиния были введены в поры матрицы химическим путем с использованием метода влажной пропитки. Тщательное исследование систем с использованием стандартных экспериментальных методов (ПЭМ, рентгеновская дифракция, сорбционные и магнитные измерения) подтвердило успешное внедрение наночастиц в поры матрицы. Однако важные характеристики их распределения по размерам, концентрации и фактических форм были получены преимущественно с помощью МУРН.

Благодаря уникальным свойствам нейтронов, связанным с большой глубиной проникновения в вещество, впервые удалось определить внутреннюю структурную организацию таких систем. В ходе детального экспериментального анализа была предложена базовая модель, опи-

сывающая распределение интенсивности рассеяния нейтронов, в предположении общей аддитивности структурных особенностей. Рассеяние нейтронов исследуемым нанокompозитом было разложено на сумму вкладов от пустой матрицы и системы случайно распределенных полидисперсных наночастиц (рис. 2).

В результате проведенных исследований была получена информация о размерах наночастиц и их полидисперсности и показано прямое влияние данных характеристик на магнитокалорический эффект в нанокompозите — изменение температуры материала при изменении внешнего магнитного поля. Несмотря на то, что магнитокалорический эффект известен уже более века, именно прогресс в современном материаловедении и развитии передовых экспериментальных подходов позволил применять его на практике, в том числе при комнатных температурах.