

на правах рукописи

БОЙКО АНДРЕЙ АНДРЕЕВИЧ



**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.17.11 –Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург 2013

Диссертационная работа посвящена разработке низкотемпературных методов получения оптически активных неорганических оксидных материалов с использованием золь-гель технологии.

Актуальность работы. Широкое применение золь-гель синтеза для получения оптически активных оксидных материалов обусловлено целым рядом преимуществ этого метода по сравнению с традиционным получением материалов из порошков. Здесь, прежде всего, необходимо отметить значительное снижение температуры синтеза т.к. происходит спекание массива наноразмерных частиц, обладающих большой поверхностной энергией. Понижение температуры термообработки приводит наряду с уменьшением затрат энергии к существенному повышению чистоты изделий, прежде всего за счёт меньшей летучести примесей из используемых при этом конструкционных материалов (материалы тиглей, футировка печей и т.д.). В случае использования для синтеза алкоксидов металлов, благодаря лёгкости их очистки, становится возможным получение особо чистых материалов, что очень важно для производства оптических изделий. Если добавить сюда высокую степень гомогенности в мультикомпонентной золь-гель системе, что особенно важно для равномерного распределения специально вводимых добавок, а также возможность получения материалов с практическим сохранением формы и объёма от заливки жидкого золя до получения конечного продукта – преимущества золь-гель технологии для производства новых материалов с уникальными свойствами становятся очевидными.

Тем не менее, до серийного выпуска доведены только единичные варианты производства ультрадисперсных порошков, стабильных золей и тонких пленок, основанные на золь-гель процессах. Основной проблемой в золь-гель технологии получения объемных стеклообразных материалов является разрушение формируемого геля в ходе термических обработок – сушки и спекания – вследствие больших усадок и неоднородностей при формировании монолитного материала. По этой причине высушиванию монолитных изделий, т.е. удалению дисперсионной среды из матрицы геля и последующему их спеканию, сопровождающемуся удалением гидроксильных групп посвящено значительное количество статей и патентов. При этом разрабатывается несколько модификаций золь-гель процесса: алкоксидный вариант с использованием различных добавок, способствующих сушке, коллоидный процесс на основе пирогенных кремнеземов и смешанный (гибридный) – с добавлением ультрадисперсных наполнителей в алкоксидный золь, приводящее к повышению содержания твердой фазы, увеличению среднего размера пор в геле и упрочнению его структуры.

Наряду с получением оптических изделий на основе аморфных оксидных материалов, не менее важным является использование золь-гель процесса для разработки технологий, позволяющих получать кристаллические оксидные оптические материалы. Эти материалы синтезируются в виде наноструктурированных порошков, высокоплотных структур заданного химического состава, размера и морфологии частиц, причем при более низких температурах и более простом аппаратном оформлении, чем в традиционных процессах. Разработка новых методов и подходов к получению подобных структур также представляет несомненный интерес. В связи с вышеизложенным,

Целью настоящей диссертационной работы является разработка физико-химических закономерностей и технологических основ золь-гель синтеза наноструктурированных аморфных и кристаллических оксидных оптических материалов.

Работа выполнялась как часть исследований, проводящихся в УО «Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого» по ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии» (тема: «Создание и исследование оптических нанокомпозитов, формируемых на основе ультрадисперсных частиц фторидов и оксифторидов в стеклообразных золь-гель матрицах, 2001–2005 гг. № гос. рег. 2003260); ГКПНИ «Фотоника» (тема «Разработка новых оптических материалов, легированных ионами $\text{Cr}^{3+/4+}$, Yb^{3+} , перспективных для применения в качестве активных сред фемтосекундных лазеров и люминесцирующих материалов» (2006-2010 гг. №гос.рег. 20061773), по гранту БРФФИ № X05K136, (тема: «Научные основы синтеза наноструктурированных стеклокерамических систем, полученных золь-гель методом с использованием модифицированных пирогенных кремнеземов, 2005–2007 гг. № гос. рег. 20052069); ГКПНИ «Электроника», (тема: «Разработка и исследование перспективных люминофоров для гибридных излучателей «светодиод – люминофор» квазибелого цвета свечения», 2007 – 2010 гг. № ГР 20072492); ГКПНИ «Наноматериалы и нанотехнологии», (тема: «Создание коллоидно-химическими методами наноструктурированных прекурсоров оптических элементов керамических лазеров, сцинтилляторов, а также люминесцентных материалов на основе системы оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, активированных ионами переходных и редкоземельных элементов», 2006 – 2010 гг., № ГР 20061768); по гранту РФФИ-БРФФИ №080390022, (тема «Золь-гель синтез люминесцирующих оптически прозрачных сред с использованием органо-неорганических гибридов», 2008 – 2010 гг.).

Научная новизна работы.

1. При исследовании физико-химических свойств композиционных кремнеземсодержащих золь-гелей предложен ряд новых составов и выявлены закономерности перехода в системе: золь – гель – ксерогель – гель-стекло, что позволило разработать технологию получения чистого кварцевого гель-стекла в качестве основы функциональных оптических материалов.

2. Разработаны и оптимизированы методики золь-гель синтеза, позволившие разработать технологию получения оптически активного стекла заключающуюся во ведении в исходный кремнезоль аэросилов, модифицированных наночастицами оксидов ряда переходных (медь, железо, хром, ванадий) и редкоземельных (европий, церий) элементов, позволяющую:

- армировать формируемый в процессе гелеобразования каркас кремнегеля и контролировать его пористость;
- равномерно допировать образующиеся кварцевые стекла оптически активными добавками;
- снизить температуру формования изделий до 1200 °С.

3. Предложен механизм дегидроксилирования высокопористых ксерогелей и монолитных материалов на основе кремнегелей с использованием ионов фтора и фосфорсодержащих кремнеземов. Изучено влияние фтора на физико-химические процессы формирования и свойства кремнеземсодержащих материалов, позволившие разработать технологические этапы синтеза легированного кварцевого гель-стекла с различной степенью дегидроксилирования.

4. Установлены закономерности формирования многокомпонентных коллоидных систем, содержащих модифицированные аэросилы с нанесенными оксидами и группами оксидов ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, CuO/SiO_2 , $\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$), позволившие выявить условия их стабилизации и гелеобразования, сушки и спекания, длительность отжига и т.д., что дало возможность разработать технологию, позво-

ляющую управлять люминесцентными и оптическими свойствами получаемых материалов.

5. Золь-гель методом синтезированы органо-неорганические гибриды на основе фосфатных комплексов ряда РЗЭ (эрбий, иттербий и лютеций) химически связанных с кремнезёмной матрицей, что позволило разработать технологию синтеза оптически активного кварцевого стекла для области 1,5 мкм.

6. Для получения плотной оптически активной керамики, прозрачной в ИК-области разработаны способы золь-гель синтеза ультрадисперсных порошков Mg_2SiO_4 (форстерита) и $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муллита), содержащих ионы хрома Cr^{3+} , Cr^{4+} .

7. Предложены новые технологические и аппаратурные схемы синтеза и формирования наноструктурированных оксидных порошков, содержащих оптически активные ионы РЗЭ, разработанные с использованием золь-гель процессов, предназначенных для получения керамики и стеклокерамики на их основе (YAG: РЗЭ).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследований физико-химических свойств композиционных кремнеземсодержащих золь-гелей новых составов и выявление закономерностей перехода аморфно-кремнеземной системы «золь – гель – твердое тело» в условиях изменения технологических параметров, при использовании в качестве наполнителей модифицированных аэросилов.

2. Механизм формирования кремнекислородного каркаса в коллоидных золь-гель процессах при получении функциональных материалов (ксерогелей, монолитных стекол и нанокompозитов), используемый в разработке методики получения объемных кремнеземсодержащих материалов с использованием модифицированных аэросилов: двухкомпонентных – Me_xO_y/SiO_2 ; трехкомпонентных – $Cr_2O_3/TiO_2/SiO_2$; четырехкомпонентных – $P_2O_5/V_2O_5/Cr_2O_3/SiO_2$.

3. Закономерности формирования многокомпонентных коллоидных систем, содержащих модифицированные аэросилы с нанесенными оксидами (двухкомпонентных – Me_xO_y/SiO_2 ; трехкомпонентных – $Cr_2O_3/TiO_2/SiO_2$; четырехкомпонентных – $P_2O_5/V_2O_5/Cr_2O_3/SiO_2$), позволившие выявить условия их стабилизации и гелеобразования, а также возможность их использования для синтеза оптически активных функциональных материалов, их реологические особенности и механизмы структурообразования на этапах жидко- и газофазного введения в кремнеземные матрицы легирующих компонент. Влияние параметров процесса легирования на свойства ксерогелей и характеристики нанокompозитных стекол.

4. Влияние технологических параметров золь-гель процесса на свойства получаемых кремнеземсодержащих функциональных материалов, концепция образования микро- и макродефектов структуры при их формировании. Разработка механизма встраивания в силикатную золь-гель матрицу ионов переходных металлов и редкоземельных элементов, наночастиц металлов и оксидов, а также модели их поведения при различных способах введения добавок в кремнеземную структуру.

5. Физико-химические процессы образования оптических композитов содержащих фосфатные кластеры в составе золь-гель матриц SiO_2 с использованием триалкилфосфатных комплексов РЗЭ (Er, Yb, Lu), механизм дегидратации и дегидроксилирования ксерогелей и монолитных стеклообразных материалов с использованием фосфорсодержащих кремнеземов в сложных коллоидных системах, что обеспечило возможность получения стекломатериалов с пониженным содержанием гидроксил-ионов.

6. Физико-химические основы процессов золь-гель синтеза функциональных наност-

руктурированных кремнеземсодержащих кристаллических материалов $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}$, Cr^{4+} (форстерита) и $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2:Cr^{3+}$ (муллита), а также люминесцентных иттрий-содержащих материалов, активированных ионами РЗЭ (YAG:Ce и др.).

7. Новые технологические и аппаратурные схемы синтеза и формирования монолитных и порошкообразных функциональных материалов, разработанные на основе модифицированных золь-гель процессов, включая способы получения порошкообразных и керамических оксидных систем, содержащих оптически активные ионы на основе $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}$, Cr^{4+} (форстерита) и $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2:Cr^{3+}$ (муллита), а также $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ и др., их свойства и перспективы применения.

Практическая значимость работы.

Полученные экспериментальные данные и их теоретическое обобщение легли в основу созданных золь-гель методов и технологических процессов получения оптически активных оксидных материалов. В частности, разработаны составы, ресурсосберегающие способы получения и технология синтеза легированных ионами переходных и редкоземельных элементов кварцевых гель-стекол для применений в оптике, квантовой электронике, оптическом приборостроении (Пат. №924 РБ; №1474 РБ; №1861 РБ; №2169124 РФ; №4117 РБ; №4807 РБ; №4835 РБ; №2150U РБ; №8576 РБ; №10164 РБ; №10660 РБ; №11183 РБ; №11711 РБ; №15099 РБ; №15339 РБ).

Разработан способ получения стеклокристаллического материала на основе форстерита и муллита, перспективный для получения плотной оптически прозрачной керамики, допированной ионами переходных элементов (Пат. №9678 РБ; №10452 РБ; №14728 РБ).

Разработаны способы и технологии синтеза новых порошкообразных и поликристаллических керамических материалов, содержащих оптически активные ионы РЗЭ, перспективных для применения в качестве люминофоров, трансформаторов света для светодиодов (Пат. №4807 РБ; №11183 РБ; №11711 РБ; №15339 РБ).

Личный вклад автора заключается в обосновании цели и формулировке задач диссертационной работы, научно-методическом обеспечении и проведении основных исследований, по совокупности которых подготовлена диссертация, непосредственном участии в проведении теоретических и экспериментальных исследований, анализе и обобщении результатов.

Апробация работы Результаты работы докладывались на следующих конференциях: Всероссийской научно-технической конференции «Особо чистые материалы для оптики и ИК-техники» (г.Н.-Новгород, 1997г.); 1st International Conference on Supramolecular Science & Technology (Zakopane, Poland, 1998г.); Международной научной конференции «Физика, химия и применение наноструктур» (г.Минск, 1999г.); Международной конференции «Перспективные материалы'99» (г.Киев, 1999г.); I и II Российско-белорусском научно-техническом семинаре «Наноструктурные материалы» (г.Минск, 2000г., г.Москва, 2002г.); International Conference on Sol-Gel Materials – Research, Technology, Applications (Wroclaw-Rokosowo, Szklarska Poreba, Poland 2001г., 2003г.); VIII Всероссийское совещание «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» (г.Санкт-Петербург, 2002г.); II Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология», (г.Санкт-Петербург – Хилово, 2002г.), XII International Workshop on Sol-Gel Science and Technology “Sol-Gel 2003” (Sidney, Australia, 2003г.), Sol-Gel Materials’04 ”Research, Technology, Applications” (Wroclaw, Poland, 2004), 6-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлур-

гия, композиционные материалы, защитные покрытия» (Минск, 2004), III Международном семинаре Наноструктурные материалы-2004: Беларусь-Россия (Минск, 2004), IV Международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (С.-Петербург, 2004), 1st Ukraine-Korea Seminar on Nanophotonics and Nanophysics (Kyiv, 2005); NATO advanced research workshop: «Pure and Applied Surface Chemistry and Nanomaterials for Human Life and Environmental Protection» (Kyiv, 2005); XVIII Международной научно-технической конференции «Реактив-2005» (Минск, 2005); Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2005; 7-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия» (Минск, 2006); 4th International Conference on Sol-Gel Materials. Research, Technology, Applications (Kliczkow Castle, Poland, 2006), Topical Meeting of the European Ceramic Society "Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and nanocomposites" (Санкт-Петербург, 2006); IX Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва-Клязьма, 2007); IV Российско-Белорусском международном семинаре «Наноструктурные материалы-2007» (Новосибирск, 2007); Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2007); XX Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (к 60-летию Института химии силикатов РАН) (Санкт-Петербург, 2007); Первой Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь-Россия-Украина» (Минск, 2008); Всеукраинской конференции с участием иностранных ученых «Химия, физика и технология модифицирования поверхности» (Киев, 2009); Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2009); International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O.Chuiko "Modern Problems of Surface Chemistry and Physics" (Киев, 2010); II-я Международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений» (Киев, 2010); II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина» (Киев, 2010); Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2011); Всеукраинской конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы химии и физики поверхности» (Киев, 2011); 16th International SOL-GEL Conference (Hangzhou, China, 2011), III Международных научных конференциях «Наноструктурные материалы: Беларусь-Россия-Украина» (НАНО-2012), С.-Петербург, 2012г.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 106 работ, в том числе 2 монографии, 46 статей в рецензируемых изданиях по списку ВАК в РФ, 21 патент. Основные публикации приведены в автореферате.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, библиографического описания литературных источников и приложений. Работа изложена на 322 страницах машинописного текста, включающего 39 таблиц, 120 рисунков, список литературы из 335 наименований, 10 страниц приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (аналитический обзор золь-гель синтеза функциональных материалов) описываются современное состояние и перспективы развития технологии получения композиционных оксидных материалов с использованием алкоксидного, коллоидного и комбинированного золь-гель методов, проводится научный анализ проблем перехода в системах золь – гель – твердое тело.

Анализ литературных источников по изучению этапов золь-гель процесса показывает, что к настоящему времени достигнуты определенные успехи в разработке методов золь-гель синтеза функциональных материалов, а именно – ультрадисперсных порошков, тонких пленок и монолитов на основе диоксида кремния.

В тоже время при получении объемных материалов существует ряд проблем и основной из них является растрескивание матрицы монолитного геля в ходе термических обработок – сушки и спекания, вследствие больших усадок и неоднородности структуры, что может быть преодолено путем использования ультрадисперсных наполнителей, увеличивающих средний размер пор в геле и упрочняющих его структуру. Однако, опубликованные работы и патенты содержат, в основном, описание технологических этапов золь-гель синтеза, а физико-химические процессы, протекающие в композиционных коллоидно-оксидных системах остаются за рамками исследования.

В связи с вышеизложенным в данной работе была поставлена цель – разработать физико-химические основы процессов синтеза аморфных кремнеземсодержащих материалов с использованием пирогенных кремнезёмов (аэросилов), модифицированных нанесенными оксидами переходных элементов, наноструктурированных кристаллических порошкообразных и керамических оксидных материалов, а также новых технологических процессов.

Во второй главе (характеристика исходных материалов и методология исследования) содержится описание характеристик объектов исследования и рассматриваются используемые в работе методы изучения дисперсных систем, пористых, монолитных и порошкообразных структур. Здесь же указываются используемые приборы.

В частности, для изучения физико-химических, структурных, оптических и люминесцентных свойств синтезированных материалов использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-7), термогравиметрического анализа (ТГА) (дериватограф Q-1500D), атомно-силовой микроскопии (АСМ) (комплекс НАНОТОП-203), растровой электронной микроскопии (РЭМ) (растровые микроскопы РЭМ-100, JSM-50A, CamScan с микрорентгеноспектральным анализатором Inca 350), инфракрасной спектроскопии (ИКС) (спектрофотометр ThermoNicolet FTIR). Реологические исследования проведены на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1, потенциометрические – на иономере И-160. Исследования параметров пористости и удельной поверхности образцов осуществлялись с помощью установок «Акусорб-500» и «ASAP 2020MP».

В третьей главе представлены результаты исследования физико-химических основ золь-гель синтеза стеклообразных нанокompозитных систем.

Переход аморфного кремнезема от золя до стеклообразного состояния проходит через ряд этапов, в результате которых формируются новые и трансформируются предшествующие фазы. Структурная схема последовательных этапов золь-гель синтеза объемного материала, разрабатываемая в диссертации, основана на

процессе гидролиза тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в кислой среде с последующим диспергированием пирогенного кремнезема (аэросила) и принудительным гелеобразованием (рисунок 1).

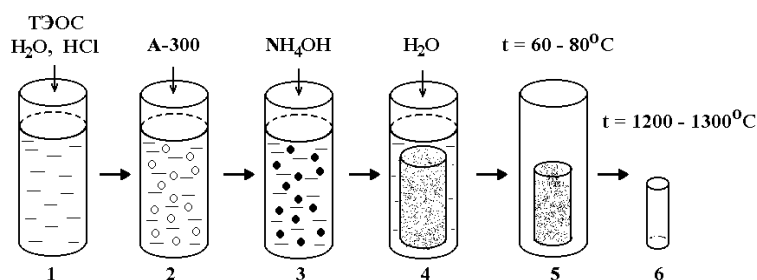


Рисунок 1 – Основные этапы золь-гель синтеза: 1 – гидролиз ТЭОС; 2 – диспергирование аэросила; 3 – гелеобразование; 4 – созревание и промывка геля; 5 – сушка геля; 6 – термообработка и уплотнение геля

Первым этапом при синтезе объемных функциональных кремнеземсодержащих материалов является формирование золя. В работе изучены коллоидно-химические и структурно-физические особенности композиционных (смешанных) дисперсных систем, получаемых путем введения в гидролизаты ТЭОС кремнеземных наполнителей, определены их реологические свойства. Установлена зависимость этих свойств от природы наполнителя, его концентрации и степени диспергирования, а также рассмотрены особенности формирования композиционных дисперсных систем, содержащих модифицированные аэросилы.

Формирование композиционных золь осуществляют путем введения в гидролизаты ТЭОС аэросилов различных типов (А-175, А-300, А-380, Т30) путем механического, ультразвукового (УЗ) и смешанного (механическое плюс УЗ) диспергирования. Установлены параметры и режимы проведения УЗ-диспергирования. Экспериментальным путем определено, что для повышения стабильности композиционных коллоидных систем требуется их УЗ-активация (частота 44 кГц, мощность 400 Вт), в течение оптимально установленного времени (для А-175 – 120 мин, для А-300, А-380, Т30 – 60 мин), приводящая к дезинтегрированию микрочастиц аэросилов до состояния агрегатов (50 ÷ 100 нм) и первичных частиц кремнезема (5 ÷ 14 нм).

Для повышения однородности коллоидных систем на наноразмерном уровне оптимизированы условия отделения крупных частиц (агломератов аэросила, примесей, грита) с использованием центробежной сепарации. Расчетным путем были определены оптимальные скорости вращения ротора центрифуги и радиуса осаждаемых частиц в зависимости от скорости вращения, вязкости и плотности дисперсной среды, а также времени осаждения. Был найден минимальный (пороговый) размер частиц, которые оседают в центрифуге в диапазоне скоростей 1000 ÷ 6000 об/мин при длительности обработки от 5 до 60 мин. Экспериментальным путем показано, что для получения однородных гелей оптимальной скоростью вращения ротора является 3000 ÷ 4000 об/мин и время обработки золь – 40 ÷ 60 мин, при этом максимальный размер частиц не превышает 100 ÷ 150 нм.

Реологические исследования композиционных коллоидов были проведены с использованием динамического вискозиметра Rheotest 2.1, а также капиллярного метода измерения вязкости. Параметры исследованных систем приведены в таблице 1.

Из рассмотрения кривых вязкости композиционных золь (рисунок 2) следует,

что их самопроизвольное гелирование начинается по истечении 3 ÷ 4 суток хранения в зависимости от наличия в системе агломератов частиц, а для алкоксидных зольей за этот период наблюдается незначительное повышение вязкости. Для гидрозолей, сформированных из аэросила в воде вязкость практически не меняется, они остаются стабильными при стоянии в течение месяцев.

Таблица 1 – Параметры алкоксидных и композиционных зольей

Тип коллоидной системы	Общее содержание SiO ₂ в золе, г/100мл	pH	Плотность г/см ³	Кинематическая вязкость, мм ² /с	Режим УЗ-активации	Самопроизвольн. гелеобр., ч
гидролизат без наполнителя	5,7	2,5	1,02	3,2	без УЗ-обработки	120
аэросил А-175 + гидролизат	10,5	3,5	1,04	8,2	44 кГц, 400Вт, 2 часа	45
аэросил А-300+ гидролизат	14,0	3,5	1,06	12,0	44 кГц, 400Вт, 2 часа	62
аэросил А-175	12,5	3,6 - 4,1	1,05	9,5	44 кГц, 400Вт, 2 часа	Около месяца

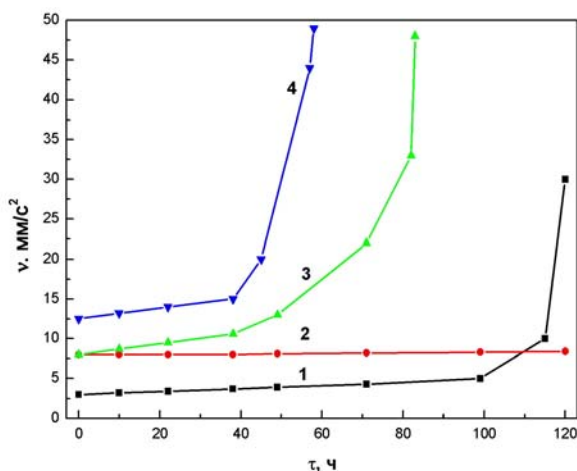


Рисунок 2 – Кинетические кривые вязкости зольей: 1 – гидролизат без наполнителя; 2 – золь из аэросила А-300; 3 – золь, смешанный с наполнителем А-175; 4 – золь, смешанный с наполнителем А-300

Исследование зависимости динамической вязкости от скорости сдвига, напряжения сдвига и времени показали, что для свежеприготовленных коллоидных систем динамическая вязкость практически не изменяется с увеличением скорости сдвига – коллоидная система находится в состоянии динамического равновесия «агрегирование – дезагрегирование», однако это равновесие со временем сдвигается в сторону формирования более крупных агрегатов. После выдержки коллоидной системы при комнатной температуре в течение 7 суток система становится более вязкой – в ней начинают формироваться крупные агломераты и частицы микрогелей, а вязкость системы после снятия нагрузки уменьшается, что подтверждает ее тиксотропные свойства.

Установлено, что наличие в золях активных гидроксидированных частиц кремнезема, образующихся в результате гидролиза ТЭОС и конденсации сила-

нольных групп, приводит к изменению поведения таких композиционных систем и образованию агломератов сдвигая их равновесие. Введение в коллоидную систему ОН-групп (добавление раствора NH_4OH) приводит к коагуляции гидроксированных частиц кремнезема за счет нейтрализации потенциалопределяющих ионов H^+ двойного электрического слоя и ускорению реакции поликонденсации. При этом процесс гелеобразования носит сложный характер из-за наличия в системе трех типов кремнеземных частиц. Тем не менее время гелеобразования коллоидных систем сокращается в десятки и сотни раз.

Механизм формирования объемного геля, по нашим представлениям, разбивается на ряд этапов: этап образования агломератов, этап формирования частиц микрогелей и этап роста геля по всему объему системы с включением всей жидкой фазы (вода, этанол, ионы Cl^- , NH_4^+ , OH^-). Доля твердой фазы в геле составляет 13 ÷ 15% по объему. Показано, что гелеобразование композиционно-коллоидной системы происходит, в основном, за счет конденсации гидроксильных групп, при этом образующаяся кремнеземная сетка включает в свой состав более плотные первичные частицы и агрегаты аэросила и скрепляет их наподобие цементирующей фазы.

Для композиционных гелей установлены физико-химические закономерности процесса созревания при стационарном и динамическом режимах обработки с использованием жидких сред различной природы: дистиллированной воды, водных растворов кислот (HF , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) и аммиака. Определены факторы, приводящие к разрушению (растрескиванию) или набуханию гелей в процессе созревания, а также зависимость величины усадки при выдержке в воде (рисунок 3). Установлено, что при созревании в жидкостях происходит дополнительная очистка поровой структуры от органических примесей.

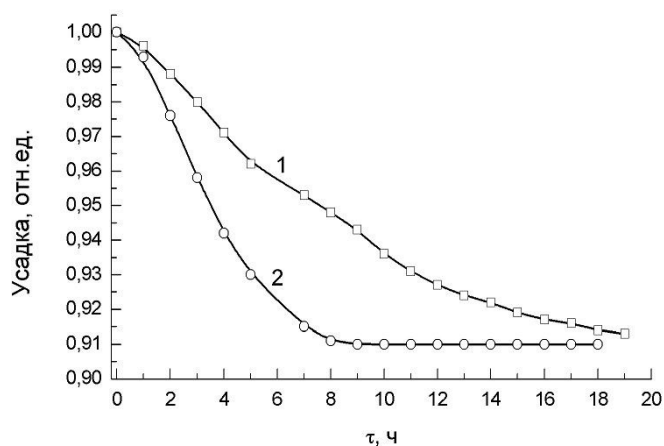


Рисунок 3 – Зависимость величины усадки при выдержке в воде трубчатого образца геля ($d_{\text{внеш}} = 28$ мм, $d_{\text{внутр}} = 18$ мм, $l_{\text{нач}} = 110$ мм); 1 – стационарная выдержка в воде; 2 – выдержка в ламинарном потоке при скорости 0,2 см/с, $T = 20$ °С

На основании экспериментальных данных по исследованию физико-химических процессов, проходящих при дегидратации пористой структуры гелей в статических и динамических условиях, установлено влияние температуры, длительности сушки и формы образцов на уменьшение линейных размеров (усадку) и потерю массы образцов (рисунок 4).

На кривых зависимости изменения массы дисковых образцов от продолжительности процесса дегидратации (при 20 °С, рисунок 4а) можно выделить три участка: I – период быстрого падения массы, который сопровождается равномерным уменьшением поперечного размера; II – переходная зона и III – период медленного уменьшения массы. Причем надо отметить, что после завершения I-го периода

уменьшения массы образца, линейные размеры его практически не меняются. В начальной стадии сушки скорость испарения жидкости из тела геля постоянна и совпадает со скоростью изменения линейных размеров, т.е. скоростью сжатия пористой структуры. Жидкость заполняет поры геля полностью и объемная усадка геля равна объему испарившейся жидкости. По мере усадки геля и продолжающихся проходить в нем процессов созревания, прочность и твердость его растет. В переходном периоде начинается уход менисков жидкости вглубь геля и транспорт ее к поверхности осуществляется за счет течения по поверхности пор. В это время происходит незначительная усадка за счет процессов поликонденсации и упрочнения стенок пор. В третьем периоде транспорт к поверхности и удаление жидкости осуществляется за счет процессов испарения и диффузии пара по поверхности пор. В этот период линейные размеры гелей не изменяются, а потеря массы становится незначительной. Самым критическим периодом является переходный период, когда силам капиллярного давления должны противостоять упрочненные стенки кремнекислородного каркаса.

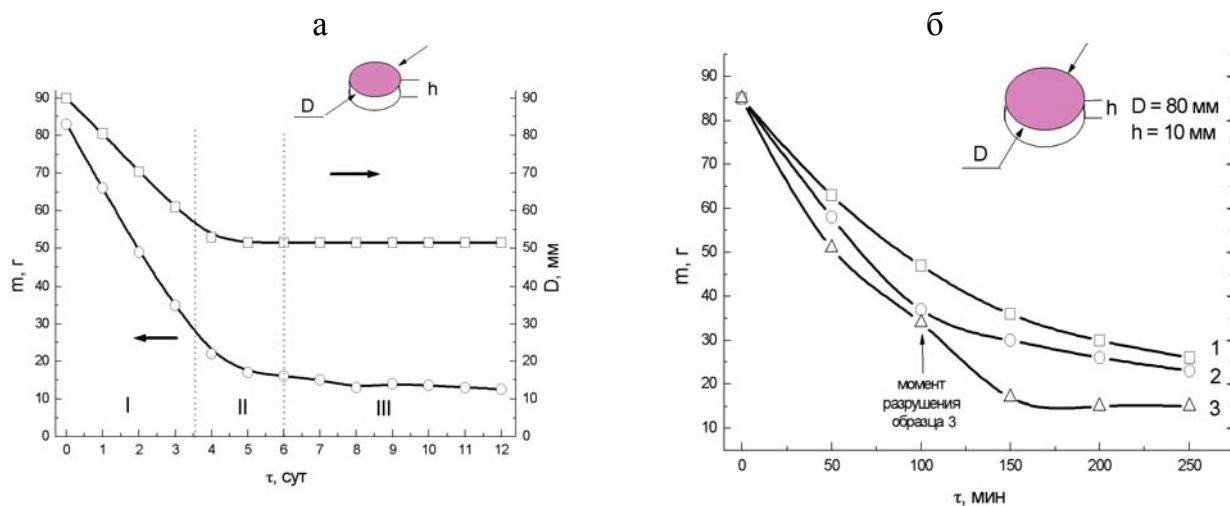


Рисунок 4 – Кинетика сушки образцов гелей: в стационарных условиях (а) ($T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; отн. вл. 50%); в конвективном потоке (б): 1 – $60 \text{ }^\circ\text{C}$, в контейнере; 2 – $100 \text{ }^\circ\text{C}$, в контейнере; 3 – $100 \text{ }^\circ\text{C}$, без контейнера ($D=80 \text{ мм}$, $h=10 \text{ мм}$)

Предложен механизм дегидратации пористого тела композиционного геля. Экспериментальным путем установлено, что в гелях, состоящих из агрегатов аэросила, первичных частиц диоксида кремния и гидроксिलированных частиц SiO_2 , прочность кремнеземной структуры повышается за счет процессов поликонденсации и уменьшения пористости, что приводит к возможности увеличения скорости сушки (до $3 \div 7$ сут., в отличие от алкоксидных гелей, для которых длительность сушки достигает $20 \div 30$ сут. при $T = 30 \div 60 \text{ }^\circ\text{C}$). Установлены оптимальные диапазоны скоростей потери массы жидкости на первом и втором этапах сушки, при которых не происходит разрушения образца.

Показано, что композиционные гели целесообразно сушить с использованием пористого контейнера или контейнера с регулируемой поверхностью испарения, а оптимальной температурой сушки гелей небольших размеров и массы (до 100 г) является $60 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Крупногабаритные цилиндрические или трубчатые гели целесообразно сушить в термостате ($T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, влажность $50 \div 60\%$) в свободном

состоянии в наклонном положении. Экспериментальные и расчетные данные послужили основой выбора режимов, условий сушки и разработки специальной оснастки, что дало возможность получения ксерогелей разнообразных форм и размеров (до 200×200 мм² и толщиной до 40 мм) без трещин и деформаций (рисунок 5). После процесса сушки и дегидроксилирования гелей следует процесс термической обработки заготовок (спекание, стеклование).

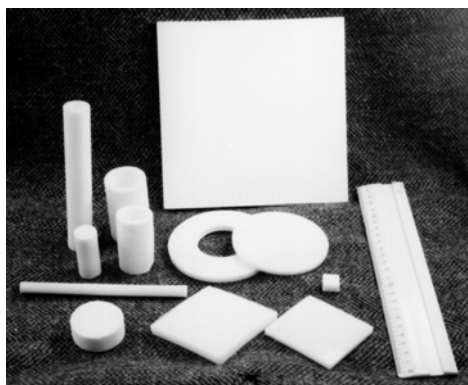


Рисунок 5 – Образцы формованных ксерогелей

С использованием комплекса физико-химических и структурных методов исследованы закономерности трансформации ксерогель SiO₂ → монолитное твердое тело при нагреве в температурном интервале 60 ÷ 1250 °С. Установлена зависимость линейной величины усадки от температуры для композиционных ксерогелей с различным соотношением частиц диоксида кремния в золе, а также для аэросильных образцов (рисунок 6).

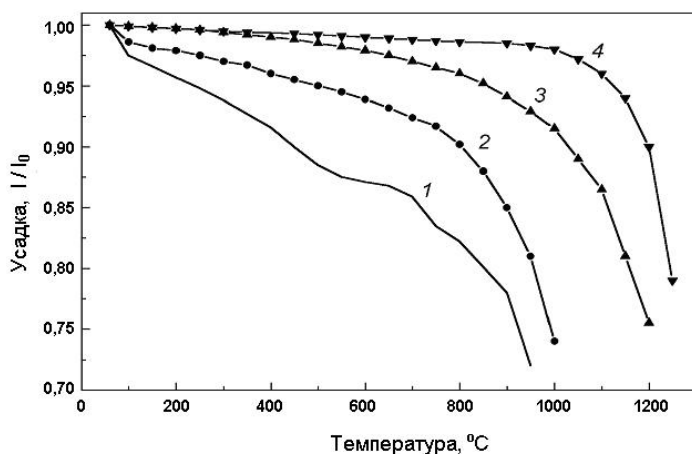
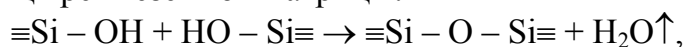


Рисунок 6 – Зависимость величины линейной усадки от температуры. 1 – алкокксидные ксерогели; 2 – композиционные с соотношением [SiO₂]_{ТЭОС}/[SiO₂]_{А-175} = 4:1; 3 – композиционные с соотношением [SiO₂]_{ТЭОС}/[SiO₂]_{А-175} = 1:1; 4 – аэросильные

Рассчитаны энергии активации процесса уплотнения ксерогелей в диапазоне 60 ÷ 1200 °С. Предложен механизм процесса консолидации объемного ксерогеля, содержащего ОН-группы в количестве 0,1 ÷ 0,25 мас. %, сформированного из гидроксидированных частиц SiO₂ и агрегатов аэросила. На ранних этапах (60 ÷ 600 °С) процесс уплотнения осуществляется, в основном, за счет реакции поликонденсации структурных единиц кремнеземной матрицы:



а на поздних стадиях (800 ÷ 1200 °С) – включает в себя как реакцию поликонденсации, так и процесс вязкого течения глобул SiO₂ микронного размера (модель Френкеля).

Экспериментальные результаты изменения кажущейся плотности и линейной усадки от температуры хорошо согласуются с данными ДТА и ТГ при трансформации гелей в температурном интервале от 20 до 1000 °С (рисунок 7).

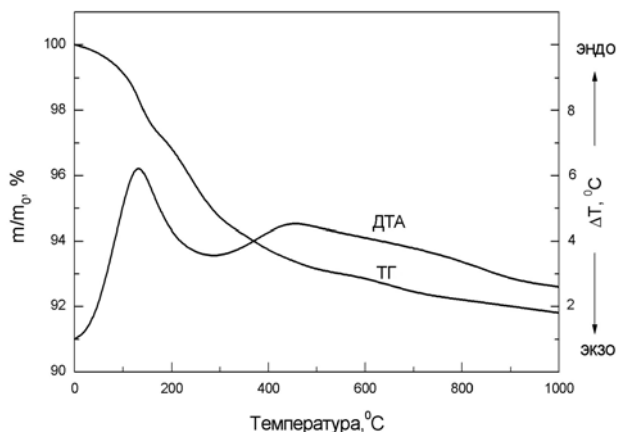


Рисунок 7 – Кривые ДТА И ТГ для образца ксерогеля, полученного из аэросила А-175, высушенного при 60 °С в воздушной атмосфере

На кривой ТГ различаются два участка, различающиеся между собой скоростью потери массы. На первом участке (от 20 до 500 °С) относительно большая скорость обусловлена удалением свободной и физически связанной (адсорбированной) воды из пор геля, а также выгоранием органических соединений (этанола, органических примесей). На втором участке потеря массы связана с выделением воды, вследствие поликонденсации структурных единиц геля, содержащих гидроксильные группы. Таким образом, общая потеря массы составляет около 10 % от первоначальной.

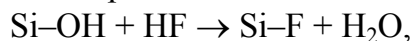
На кривой ДТА наблюдаются три пика (120, 290 и 450 °С). Первый пик в области 120 °С (эндотермический эффект) соответствует интенсивному испарению воды, экзоэффект в области 250 ÷ 400 °С связан, по-видимому, с началом процесса сгорания органических соединений, а в области более высоких температур стадии окисления органики, десорбции воды и явлений поликонденсации накладываются друг на друга, и процесс проходит с поглощением тепла, о чем свидетельствует характер кривой на третьем участке (от 400 до 800 °С).

Рассмотрена также роль технологических сред в атмосфере печи при уплотнении ксерогеля с учетом коэффициентов диффузии различных газов (воздуха, Ar, He), рассчитаны критические размеры газового пузырька в объеме кварцевого стекла в процессе консолидации, что влияет на качество получаемого материала и на этой основе предложены газовые среды, необходимые для формирования малодефектных гель-стекол. На основании данных спектроскопии в ИК-диапазоне, комбинационного рассеяния, ДТА, ТГ, АСМ, РЭМ предложена модель коллапсирования полидисперсного геля, установлены оптимальные условия режимов термообработки.

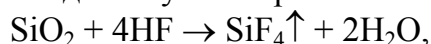
Исследования параметров пористости и удельной поверхности (метод БЭТ) при трансформации ксерогелей в диапазоне от 600 до 1200 °С показали, что поры носят переходный характер в диапазоне от 2,5 до 30 нм, а структура ксерогеля является полидисперсной.

Образующиеся гель-стекла содержат большое количество ОН-групп, поэтому были исследованы процессы фторирования синтезированного геля как до так и после его высушивания с помощью водных и органических растворов HF и NH₄F. Это позволило определить условия и оптимизировать режимы формирования объемных фторсодержащих кремнегелей как исходных заготовок для получения час-

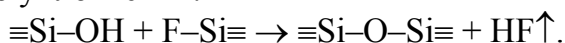
тично обезвоженного и «сухого» стекла. Разработанные методики статической и динамической пропитки гелей ацетоновыми растворами фторсодержащих соединений позволили получать образцы гель-стекла с содержанием гидроксильных групп $3,0 \div 7,0 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Предложен механизм поведения F-ионов, введенных из жидкой фазы при трансформации гелей в процессе термообработки, подразумевающей поэтапное замещение связей Si–OH, располагающихся на стенках кремнекислородного каркаса после нагрева до $600 \div 700$ °C по реакции:



При этом HF активно взаимодействует с каркасом геля:



увеличивая просвет пор и уменьшая удельную поверхность. При дальнейшем нагреве от 700 до 1200 °C структура геля продолжает уплотняться, поры схлопываются за счет вязкого течения силикатной аморфной сетки. Гидроксильные группы и ионы фтора, находящиеся в соседних позициях, участвуют в реакции конденсации, вплоть до максимального уплотнения:



Были также исследованы процессы газофазного фторирования гель-стекла смесью $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3/\text{O}_2$ и продуктами термолиза фторопласта Ф-4. Эти исследования показали, что образующиеся в результате пиролитического окисления фторсодержащие соединения оказывают незначительное дегидроксилирующее действие и хлор практически не остается в структуре формируемого стекла. Процессы дегидроксилирования из газовой фазы изучали с помощью установки фторирования при изменении следующих параметров: температуры дегидроксилирования, скорости потока смеси фреон/кислород, концентрации $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ и времени процесса. После фторирования образцы спекали при 1300 °C в токе гелия без их извлечения из реактора. Было установлено, что наибольшее влияние на содержание OH-групп в гель-стекле, на качество и оптические свойства образцов оказывают температура дегидроксилирования, время и скорость газового потока. В зависимости от режимов обработки было выявлено три температурно-временных области и разработана модель процесса дегидроксилирования, которая позволила оптимизировать параметры газофазного фторирования, в результате чего получены стекла, содержащие $1,0 \div 3,5 \cdot 10^{-4}$ мас. % OH высокого оптического качества. С использованием РЭМ установлено, что структура гель-стекла дегидроксилированного газофазным методом является более однородной, чем при введении ионов фтора через жидкую фазу, стекло содержит меньше пор и обладает большей оптической прозрачностью.

ИК-спектроскопия ксерогелей, полученных с использованием фторсодержащих соединений и без них, показала, что полосы, соответствующие деформационным колебаниям Si–O–Si и колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ во всех образцах практически совпадают, однако положение и интенсивность полос, соответствующих колебаниям гидроксильных групп ($3600 \div 3800$ cm^{-1}) значительно отличаются, демонстрируя их уменьшение для фторированных гелей, а фтор находится в связанном состоянии на поверхности пор, на что указывает изменение структуры полосы $960 \div 980$ cm^{-1} (наложение пика 935 cm^{-1} , принадлежащего валентным колебаниям связи Si–F). Морфология поверхности пор, изученная методом РЭМ на сколах ксерогелей после их обработки в газовой смеси фреон/кислород и в продуктах разложения фторопласта, указывает на значительно большую активность последних по отно-

шению к кремнекислородному каркасу, уменьшающих значение удельной поверхности пор до 4,0 – 5,0 м²/г.

Для получения кварцевых гель-стекол, легированных ионами переходных и редкоземельных элементов впервые было предложено использовать в качестве наполнителей золь-гель системы модифицированных аэросилов у которых на поверхности SiO₂-агломератов были нанесены наночастицы оксидов этих элементов. Состав и свойства использованных аэросилов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав и свойства модифицированных аэросилов использованных в синтезе

Состав модифицированного аэросила	Концентрация модифицирующего элемента, мас. %	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер кристаллитов, нм
Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	0,9 – 5,1 (Cr)	165 – 198	10 – 46
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	1,0 – 2,0 (Fe)	228 – 297	50 – 100
CuO/SiO ₂	1,0 – 3,0 Cu	240 – 280	100 (2 % Cu)
P ₂ O ₅ /SiO ₂	1,0 – 4,5 (P)	159	Аморфный
CeO ₂ /SiO ₂	8,5 (Ce)	220	12
Eu ₂ O ₃ /SiO ₂	1,0 – 3,0 (Eu)	230	Аморфный
V ₂ O ₅ /SiO ₂	1,1 (V)	163	Аморфный
Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ /SiO ₂	3,56 (Cr)/ 2,92 (Ti)	277	30 (Cr ₂ O ₃)
P ₂ O ₅ /V ₂ O ₅ /SiO ₂	1,04 (P) / 2,88 (V)	170	Аморфный
P ₂ O ₅ /V ₂ O ₅ /Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	1,04 (P) / 2,88 (V) / 2,73 (Cr)	160	20 (Cr ₂ O ₃)

При введении в систему «гидролизат ТЭОС – А-380» аэросилов, модифицированных оксидами хрома (III), ванадия (V), фосфора (V), вязкость золь возрастает, и изменяется характер реологических зависимостей (рисунки 8 а, б).

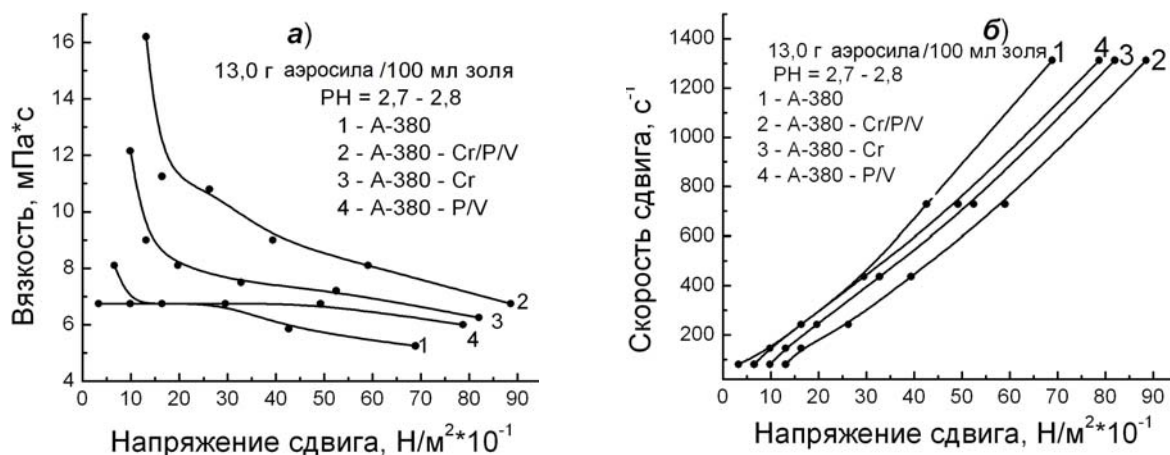


Рисунок 8 – Зависимость вязкости (а) и скорости сдвига (б) от напряжения сдвига для золь с модифицированными аэросилами

При одинаковой концентрации SiO₂ в золе наибольшую вязкость имеют коллоидные системы с аэросилом, модифицированным оксидами хрома (III), ванадия (V) и фосфора (V) (кривая 2 на рисунке 8, а). Различие в характере реологических кривых обусловлено межчастичным взаимодействием в коллоидах соединений различной химической природы, находящихся на поверхности частиц кремнезема и приводящих к

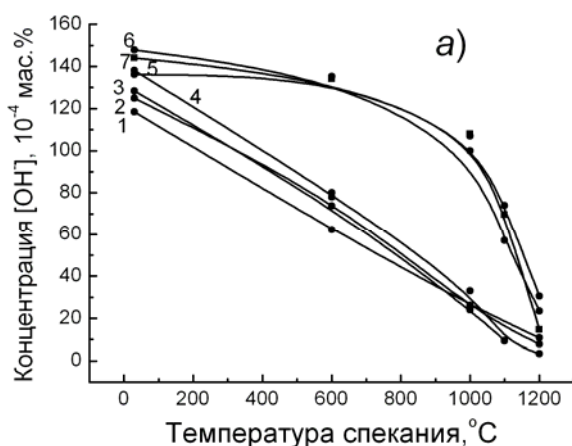
формированию более компактных агрегатов с большим количеством внутренних связей. Золи с модифицированными аэросилами менее стабильны во времени по сравнению с золями на основе гидролизата ТЭОС и А-380, а золи с аэросилами, модифицированными оксидами хрома (III) и меди (II) с содержанием модифицирующей фазы более 2 мас. %, подвержены седиментации.

На основании реологических исследований определено оптимальное общее содержание SiO_2 в золе, составляющее 17,5 г/100 мл (при массовом соотношении SiO_2 в гидролизате ТЭОС и в аэросилах 1 : 1,5), оптимальный pH гелеобразования, равный $5,5 \div 6$ при времени гелеобразования $15 \div 20$ мин, а также разработана схема золь-гель синтеза прозрачных допированных стекол и нанокопозитов с использованием модифицированных аэросилов. В данной схеме формирование композиционных золь-гелей осуществляется путем введения в гидролизаты ТЭОС наполнителей – чистых аэросилов (А-380, А-300) и модифицированных аэросилов, предварительно диспергированных в водной среде с помощью УЗ-активации и механического перемешивания. В качестве гелеобразователей использовали растворы аммиака или гексаметиленetetрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Сушка формованных гелей проводилась при температуре $30 \div 40$ °С в контейнерах или непосредственно в литьевых формах. Высушенные монолитные ксерогели разнообразной формы и размеров являлись исходными полуфабрикатами для получения гель-стекол и нанокмозитов. Спекание ксерогелей проводилось в муфельной печи в соответствии с режимами, разработанными для каждого вида материала.

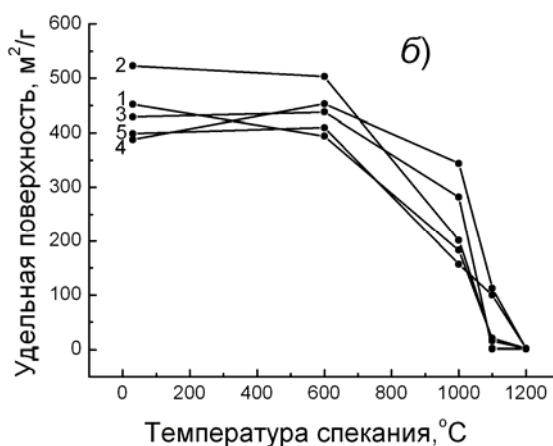
По предложенной и апробированной технологической схеме с использованием модифицированных аэросилов получены гель-стекла состава $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5$ и $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5\text{--Cr}_2\text{O}_3$. Впервые было выявлено дегидроксилирующее влияние аэросилов, модифицированных оксидами фосфора в кремнеземной матрице и изучено влияние содержания фосфатных групп на степень дегидроксилирования. С помощью ИК-спектроскопии установлена зависимость концентрации гидроксильных групп в ксерогелях и стеклообразных образцах от природы и содержания модифицирующей фазы (рисунки 9, а).

Повышенная концентрация гидроксильных групп в образцах ксерогелей, содержащих аэросилы с концентрацией фосфора 2,2, 3,6 и 4,5 %, объясняется повышенной сорбцией паров воды за счет более высокого содержания фосфороксидных структур на поверхности пор ксерогелей и, возможно, высокой скоростью подъема температуры (250 °С/ч), не позволяющей воде, связанной в адсорбционные комплексы и ассоциаты кислот фосфора, покинуть поровое пространство до момента схлопывания пор. Определено оптимальное содержание фосфора в модифицированном аэросиле, составляющее 1,1 мас. %.

Предложена модель дегидроксилирующего действия фосфорсодержащих аэросилов на основе представлений о их способности к сорбции паров воды и существованию на поверхности кремнезема фосфороксидных структур различного строения. Наблюдающееся снижение концентрации гидроксидных групп в процессе спекания ксерогелей объясняется конденсационными процессами между гидроксидными группами у атомов фосфора и кремния с образованием групп P--O--P , Si--O--P и выделением молекул воды по схеме:

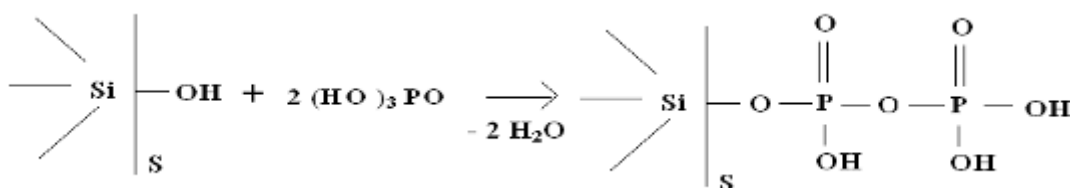


- 1 - P₂O₅ / V₂O₅ / Cr₂O₃ / SiO₂
 (1,04 % P, 2,88 % V, 2,73 % Cr);
 2 - P₂O₅ / V₂O₅ / SiO₂ (1,04 % P, 2,88 % V);
 3 - V₂O₅ / SiO₂ (1,1 % V);
 4 - P₂O₅ / SiO₂ (1,1 % P);
 5 - P₂O₅ / SiO₂ (2,2 % P);
 6 - P₂O₅ / SiO₂ (3,6 % P);
 7 - P₂O₅ / SiO₂ (4,5 % P).



- 1 - P₂O₅ / V₂O₅ / Cr₂O₃ / SiO₂
 (1,04 % P, 2,88 % V, 2,73 % Cr);
 2 - P₂O₅ / V₂O₅ / SiO₂ (1,04 % P, 2,88 % V);
 3 - P₂O₅ / SiO₂ (2,2 % P);
 4 - P₂O₅ / SiO₂ (3,6 % P);
 5 - P₂O₅ / SiO₂ (4,5 % P).

Рисунок 9 – Зависимость концентрации гидроксильных групп (а) и удельной поверхности ксерогелей различного состава (б) от температуры обработки



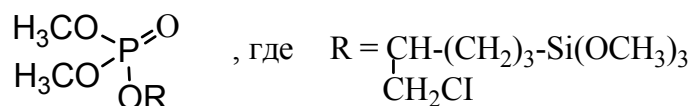
Далее с повышением температуры протекают процессы термической дегидратации и пиролиза остатков фосфорной кислоты H₃PO₄, а при высоких концентрациях модифицирующей фазы на поверхности кремнезема – конденсационные процессы с образованием полифосфорных кислот (200 ÷ 300 °C) и их последующим пиролизом.

Исследована также зависимость удельной поверхности ксерогелей различного состава от температуры обработки. Высокие значения удельной поверхности ксерогелей с модифицированными аэросилами, составляющие от 390 до 520 м²/г, по сравнению с не модифицированными, имеющими удельную поверхность порядка 250 ÷ 300 м²/г, можно объяснить тем, что в полидисперсной системе наличие остатков фосфорных и ванадиевых кислот на поверхности кремнезема приводит к формированию рыхлых и разветвленных структур, что согласуется и с реологическими исследованиями композиционных золь-гелей.

Проведенные исследования позволили разработать новый вариант дегидратации и дегидроксилирования кварцевых золь-гель стекол и нанокомпозитов с использованием фосфорсодержащих аэросилов, позволивший снизить содержание гидроксильных групп OH от 2,5 мас. % (2500 ppm) до 3,5·10⁻⁴ мас. % (3,5 ppm), что привело к предотвращению явлений вспенивания и разрушения образцов допированных гель-стекол.

Другим вариантом применения фосфорсодержащих прекурсоров для получения допированных РЗЭ золь-гель стекол является использование триалкилфосфатных комплексов РЗЭ. Структурная формула триалкилфосфатного

лиганда (образец получен в Институте химии силикатов им. В.А.Гребенщикова РАН) имеет следующий вид:



Образование нанокompозита, в котором органический и неорганический компоненты системы связаны между собой химически, было достигнуто за счёт совместной гидролитической поликонденсации триметоксисилильных групп фосфатного комплекса лантаноида (органический компонент) и этоксильных групп ТЭОС – предшественника неорганической сетки SiO_2 . Схематично структура нанокompозита изображена на рисунке 10.

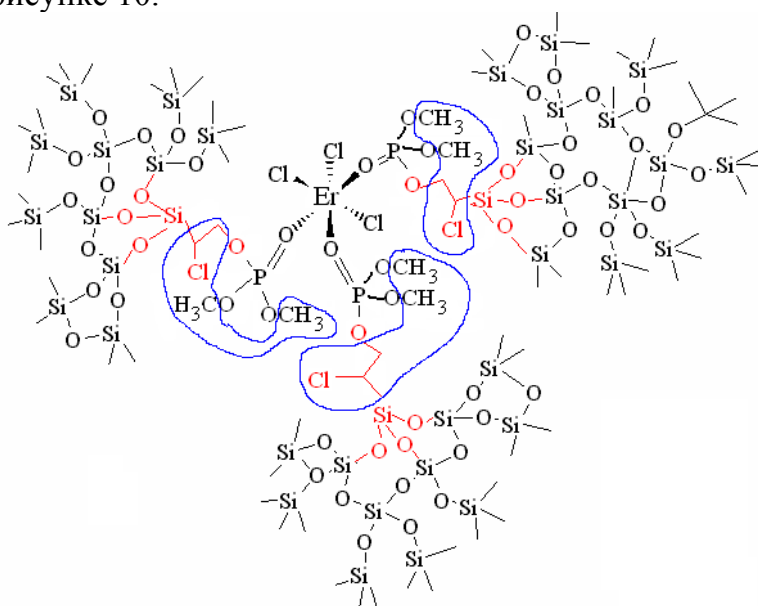


Рисунок 10 – Структура нанокompозита, формируемого на основе гидролизата ТЭОС аэросила А-380 и трис-триалкилфосфатного комплекса РЗЭ

В результате гидролиза, поликонденсации и последующей термообработки были получены образцы прозрачного легированного гелевого кварцевого стекла без трещин, вздутий и пузырей, содержащие около 0,1 % по массе эрбия с добавками солей иттербия (стёкла серий I и II) и лютеция (стёкла серий III и IV) и не менее 99 % SiO_2 . Результаты термообработки и расчетные значения радиусов областей неоднородностей, произведенные по данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (РМУ) представлены в таблице 3.

Таким образом, было синтезировано оптическое кварцевое стекло в виде нанокompозита в системе фосфатный комплекс РЗЭ – кремнезём, компоненты которого химически связываются между собой ещё на стадии гелеобразования, что обеспечило равномерное распределение РЗЭ в матрице стекла.

Подобный синтез нанокompозитов позволил уменьшить содержание РЗЭ в кластере по меньшей мере в десять раз (стекло II) по сравнению со стандартным кварцевым стеклом, легированном РЗЭ (стекло I), за счет дегидроксилирующего действия ионов фосфора в составе золь-гель матриц и снизить содержание гидроксильных групп до $2 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-3}$ мас. %, улучшить оптические свойства синтези-

руемого материала, существенно подавив концентрационное тушение люминесценции.

Таблица 3 – Результаты термообработки ксерогелей

№ серии	Состав и содержание легирующих компонентов		Количество годных заготовок	Радиус областей неоднородностей, нм
	Легирующая соль	трис-триалкилфосфат		
I	Хлорид эрбия – 20 мг, Хлорид иттербия – 40 мг	-	8	4,5 (с примесью областей до 7,0)
II	Хлорид эрбия – 20 мг, Хлорид иттербия – 40 мг	500 мг	10	2,4
III	Хлорид эрбия – 20 мг, Хлорид лютеция – 40 мг	-	7	4,5 (с примесью областей до 7,0)
IV	Хлорид эрбия – 20 мг, Хлорид лютеция – 40 мг	500 мг	10	2,6

В четвертой главе представлены результаты исследований процессов золь-гель синтеза ультрадисперсных порошкообразных и керамических наноструктурированных оксидных материалов, содержащих оптически активные ионы.

Керамика на основе силиката магния (форстерита), легированного оптически активными ионами, перспективна в качестве лазерной среды, однако получение ее традиционными методами (прямым спеканием оксидов) затруднено, так как требует высоких температур и особых условий формирования. В связи с этим в работе была исследована возможность низкотемпературного синтеза ультрадисперсного порошка форстерита, изучено влияние технологических параметров на процесс получения таких структур и определена возможность их применения для формирования высокоплотной керамики. В частности было изучено влияние природы исходных реагентов на условия синтеза и свойства порошка силиката магния, легированного хромом (таблица 4). В качестве легирующих компонентов использовали аэросилы, модифицированные оксидом хрома (III), и оксидом хрома (VI).

Таблица 4 – Исходные реагенты и характеристики золь-гель порошков силиката магния (температура синтеза – 800 °С, время обжига – 2 ч)

Исходные соединения	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, м ² /г (БЭТ)
MgCl ₂ ·6H ₂ O, золь SiO ₂ , CrO ₃ (1 мас. %)	300 ÷ 500	30,0
Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O, аэросил А-380, CrO ₃ (1,35 мас. %) (или аэросил Cr ₂ O ₃ /SiO ₂)	50 ÷ 100	60,2
Mg(OH) ₂ , золь SiO ₂ , CrO ₃ (2,18 мас. %)	100 ÷ 400	25,2

С помощью РФА установлено, что активное формирование силиката магния с кристаллической структурой форстерита начинается при температуре 600 °С и протекает наиболее интенсивно в порошках, синтезированных из ацетата магния Mg(CH₃COO)₂·4H₂O и аэросила А-380 при температуре 800 °С. Данные РЭМ для порошков этой серии (рисунок 11, а) демонстрируют наличие слабо-агрегированных об-

разований сферической формы с размерами от 0,5 до 2 мкм. Агрегаты состоят из частиц с размерами от 50 до 100 нм. Порошки форстерита, синтезированные при температуре 1000 °С из $MgCl_2$ и монодисперсного золя, представляют смесь дезагломерированных агрегатов, состоящих из частиц с размерами от 300 до 500 нм и крупных кристаллоподобных частиц с поперечными размерами от 3 до 10 мкм. Образцы порошков, синтезированных из гидроксида магния и монодисперсного золя, представляют собой агрегированные, кристаллоподобные образования, состоящие из частиц размером $100 \div 400$ нм.

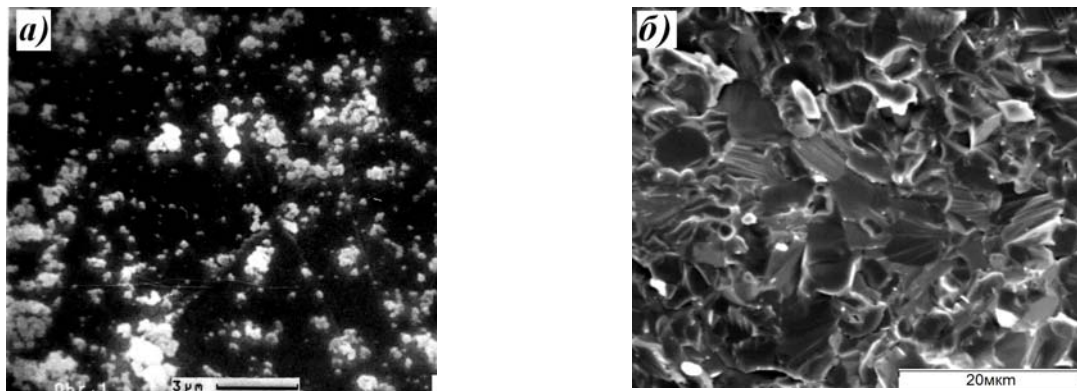


Рисунок 11 – РЭМ изображение порошка форстерита, синтезированного из ацетата магния, А-380 (а) и керамики на его основе (б)

Образцы форстеритовой керамики изготавливали методом одноосного полусухого прессования порошков с применением 5 %-ного раствора поливинилового спирта в качестве связующего спеканием в муфельной печи на воздухе при температуре $1000 \div 1600$ °С. Установлено, что при температуре 1300 °С наибольшая плотность керамики получается из порошков, синтезированных из ацетата магния и аэросила А-380 при температуре 800 °С. Процесс проведен с применением легкоплавкой добавки для жидкофазного спекания состава $CaO-B_2O_3-SiO_2$. Так, при введении 5 %-ной по массе спекающей добавки кажущаяся плотность образцов после спекания составляет порядка $2,93 \text{ г/см}^3$. Изучение РЭМ-изображения скола керамики (рисунок 11, б) подтверждает наличие хорошо сформированных кристаллов с размерами 3–5 мкм. Элементный анализ химического состава образца показал соотношение компонентов MgO и SiO_2 , соответствующее фазе форстерита (Mg_2SiO_4).

Таким образом, предложенный нами вариант золь-гель синтеза ультрадисперсного порошка форстерита позволил снизить температуру образования искомой фазы от 1525 °С до 800 °С, контролировать морфологию и фазовый состав порошков. С использованием добавки эвтектического состава $CaO-B_2O_3-SiO_2$ для жидкофазного спекания на основе синтезированных золь-гель порошков получена высокоплотная керамика, легированная ионами Cr^{4+} при температуре 1300 °С.

Золь-гель методом синтезированы также порошки силиката алюминия состава $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ из бёмита $Al(OH)_3$, аэросила А-380 и аэросила, модифицированного оксидом хрома Cr_2O_3 в качестве легирующего компонента. С использованием добавки для жидкофазного спекания состава $CaO-B_2O_3-SiO_2$ на основе вышеуказанных порошков получена легированная хромом муллитовая керамика при температуре 1450 °С. С помощью РФА установлено, что введение в состав керамики 5 %-ной по массе спекающей добавки позволило снизить как температуру синтеза муллита по сравнению с методом прямого синтеза из оксидов (1650 °С), так и температуру спекания ке-

рамических образцов до монолитного состояния.

В большинстве современных технологий создания белых светодиодов компанд, состоящий из желтого люминофора, органической основы и стабилизирующих добавок, наносят на поверхность чипа InGaN –полупроводниковой структуры, обеспечивающей синее излучение. Имеются также технологии создания удаленных фотопреобразователей, изготавливаемых в виде люминофорного покрытия на прозрачной полимерной или стеклянной подложке, а также в виде полупрозрачной керамической пластины. Во всех этих вариантах чаще всего используются микроразмерные и наноструктурированные порошкообразные люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами РЗЭ (Ce, La, Gd).

Для получения наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ нами разработана новая методика синтеза с использованием золь-гель процесса. Схема получения порошков YAG путем соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия аммиаком с добавлением гелеобразователя включает в себя приготовление смеси нитратов иттрия и алюминия в соотношении, соответствующем (в пересчете на оксиды) стехиометрической формуле иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ и введение 20 % раствора аммиака (NH_4OH) с одновременным добавлением раствора гексаметилентетрамина (ГМТА), либо этилендиамина (ЭД) при интенсивном перемешивании. Для получения легированного ионами церия люминесцентного порошка YAG в коллоидную систему вводится расчетное количество $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Особенность предложенного нами процесса синтеза порошков YAG:Ce дополнительно легированного кремнием, состоит в добавлении в высушенный осадок тетраэтоксисилана из расчета на 35 г сухой шихты 30 мл ТЭОСа. Наличие в системе наноразмерного кремнезема, формирующегося путем гидролиза ТЭОС за счет воды, присутствующей в прекурсор иттрий-алюминиевого граната способствует обезвоживанию порошка, препятствует его агломерации, а также при термообработке в закрытом сосуде создает слабо-восстановительную среду в связи с выгоранием органики, что в результате способствует улучшению люминесцентных характеристик YAG:Ce.

Рентгенограмма порошка, полученного методом соосаждения в растворе аммиака и ГМТА приведена на рисунке 12а.

Из дифрактограммы видно, что основной фазой порошка, полученного осаждением в аммиаке и ГМТА с последующей термообработкой при 1200 °С, является гранат $Y_3Al_5O_{12}$. При использовании в составе осадителя ЭД характерно наличие в синтезируемом после прокаливания порошке свободных оксидов алюминия и иттрия (рисунок 12 б). Наилучшие результаты получены с использованием ГМТА, способствующим формированию однородного гелеобразного осадка, легко диспергируемого после сушки; далее в результате термообработки на воздухе воспроизводимо синтезируется стехиометрическое соединение $Y_3Al_5O_{12}$ кубической сингонии - иттрий-алюминиевый гранат.

Установлено, что в процессе золь-гель синтеза с использованием азотнокислых солей и смеси аммиака с гексаметилентетрамином в качестве гелеобразователя формируются агломерированные порошкообразные прекурсоры, которые после термообработки при 1200 ÷ 1300 °С в течение 3 ÷ 4-х часов в воздушной среде превращаются в наноструктурированные агломерированные порошки, состоящие из сросшихся кристаллитов с размерами 30 ÷ 80 нм (рисунок 13а).

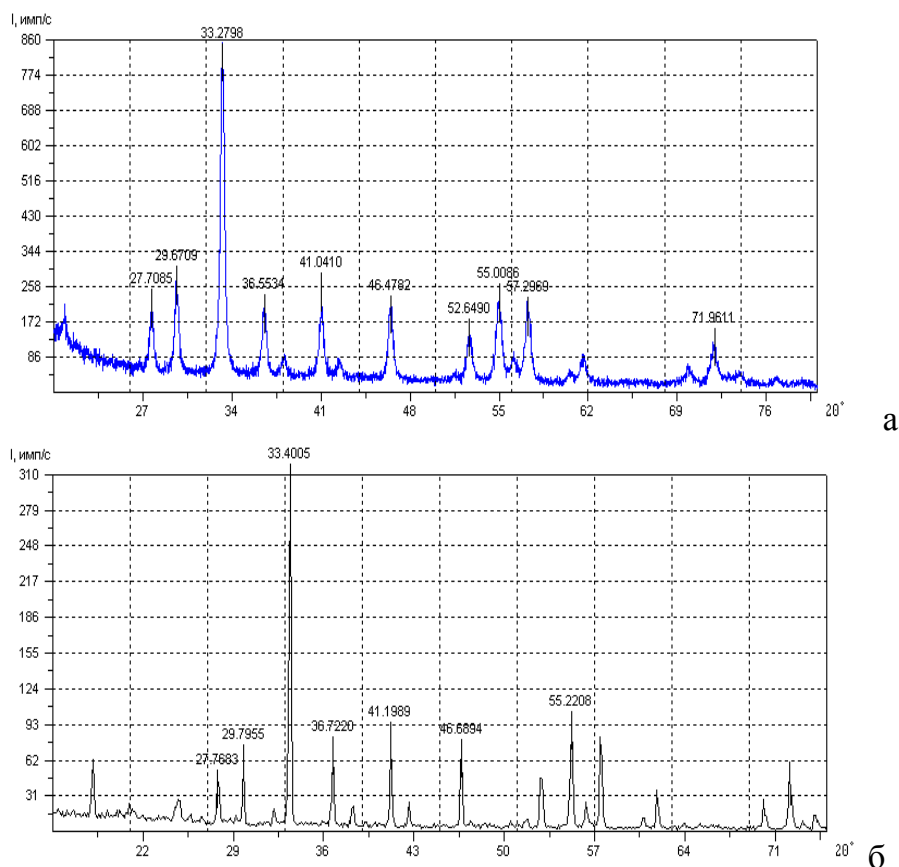


Рисунок 12 – Дифрактограммы порошков, полученных золь-гель методом (а) и термохимическим способом (горением) (б) ($T_{обр.}=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

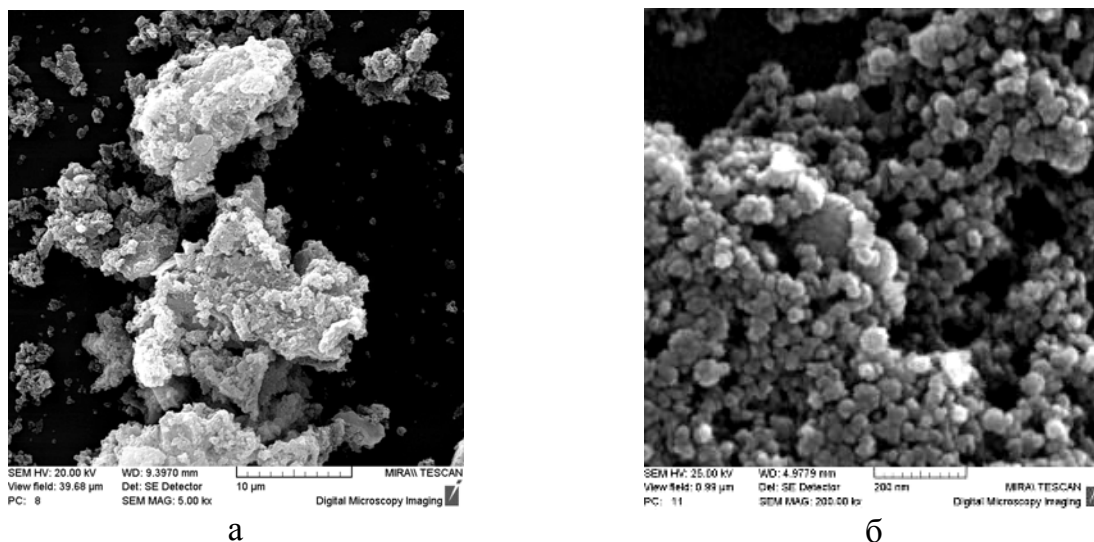


Рисунок 13 – РЭМ-изображение частиц YAG:Ce , полученных (а) – золь-гель методом ($T_{обр.} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$); (б) – методом горения ($T_{обр.} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Второй вариант синтеза наноструктурированных порошков граната, легированного ионами церия, разработанный нами и осуществляемый в последовательности золь-гель-горение заключался в смешении расчетных количеств $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, органического соединения-горючего, добавлении дистиллированной воды, перемешиванием ингредиентов и введении раствора ГМТА до состояния однородного геля. С последующим высушиванием последнего

в сушильном шкафу при температуре $75 \div 85 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $30 \div 45$ минут или микроволновой печи в течение $10 \div 15$ минут.

Под воздействием тепловой или микроволновой энергии быстро испаряется вода, влажный гель превращается в сухой гель и между компонентами смеси происходит бурная химическая реакция (горение) (технологическая схема процесса синтеза приведена на рисунке 14).

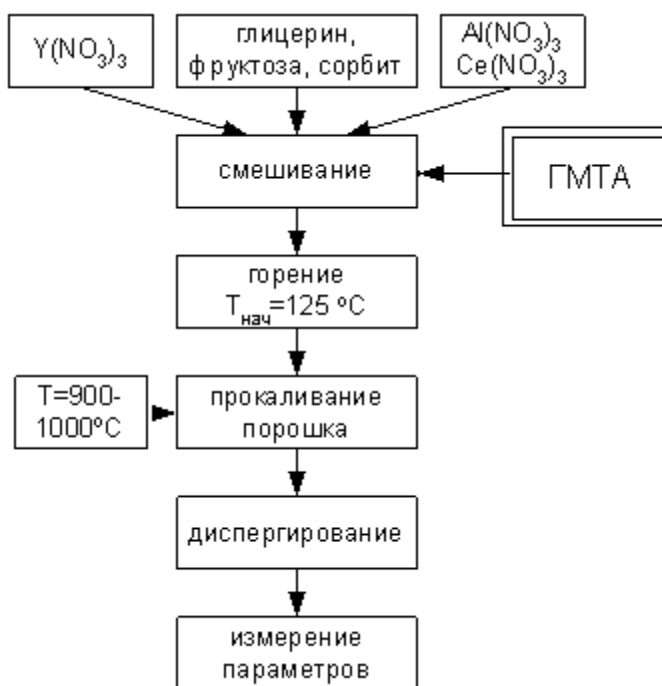


Рисунок 14 – Схема получения наноструктурированного порошка YAG:Ce методом золь-гель-горение

В ряду предложенных в качестве горючего многоосновных спиртов (глицерин, сорбит) и углеводов (глюкоза, фруктоза, сахароза) при использовании фруктозы и сахарозы формируются порошки с наименьшими размерами и самой низкой насыпной плотностью, поэтому в качестве основных видов горючего в процессе синтеза наноструктурированного порошка YAG:Ce выбраны фруктоза и сахароза.

Однородность формирования геля, ускорение химической реакции синтеза достигается за счет использования в смеси гексаметилентетрамина, который при горении выделяет большое количество тепла, причем все продукты горения газообразны:



В результате реакции горения формируется объемный рыхлый порошок прекурсора – аэрогель с насыпной плотностью $6 \div 25$ г/л. Полученный аэрогель диспергировался механическим путем и подвергался термообработке в муфельной печи при температурах $700 \div 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания $20 \text{ }^\circ\text{/мин}$. После термообработки уже при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ формируется наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легированный ионами церия, с химической формулой $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0,02 \div 0,06$), ярко-жёлтого цвета, с насыпной плотностью $\rho = 12 \div 50$ г/л (рисунок 13б).

Изучение ИК-спектров наноструктурированных порошков YAG:Ce, полученных разными способами, показало идентичность их химического состава, однако

выявило наличие в порошках, полученных методом горения, повышенное содержание связанной воды, а также наличие дополнительного пика в области 2200 см^{-1} , связанного, по-видимому, с присутствием остаточного углерода в составе агломератов (рисунок 15). Однако длительное прокаливание порошков при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($3 \div 4$ часа) в воздушной среде приводит к исчезновению пика, связанного с углеродными остатками и демонстрирует значительное уменьшение содержания гидроксидных групп.

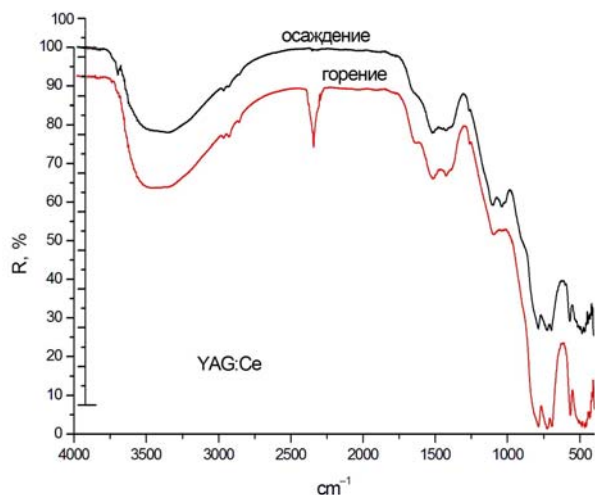


Рисунок 15 – ИК-спектры порошкообразных образцов иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, полученных различными способами

Для солегирирования граната ионами марганца в систему вводят расчетное количество азотнокислого марганца, а солегирирование ионами кремния осуществляется путем добавления в смесь ТЭОСа в необходимых количествах.

Таким образом, разработанная нами методика термохимического синтеза по цепочке золь-гель – горение – прокалывание прекурсора является более простой, чем в существующих вариантах синтеза наноструктурированных частиц иттрий-алюминиевого граната, легированного редкоземельными элементами, воспроизводимой, допускает использование широко распространенных и недорогих веществ, таких как глюкоза, фруктоза и сахароза, а в качестве дополнительного горючего, интенсифицирующего процесс горения используется доступное химическое вещество – гексаметиленetetрамин (уротропин, сухой спирт). Кроме того, разработанный процесс синтеза требует уменьшенного времени (длительности) его осуществления, а также более низкой температуры этапа формирования прекурсора (предшественника граната) при производстве наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната ($125\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сушильном шкафу); также имеется возможность применения СВЧ-энергии при одновременном повышении безопасности процесса (отсутствие таких взрывоопасных горючих как селитра). Существенным является также повышение диспергируемости порошка (уменьшение слипаемости), по сравнению с порошками, получаемыми с другими видами горючего.

В пятой главе представлены варианты разработанных технологических схем и перспективы применения функциональных материалов.

На базе изучения коллоидно-химических свойств композиционных кремнеземсодержащих систем и исследования физико-химических процессов, проходящих при трансформации в системе золь – гель – твердое тело разработаны новые варианты технологии получения функциональных материалов, обеспечивающие

возможность синтеза кварцевого гель-стекла с содержанием ионов гидроксиллов от 1,25 до 0,0002 мас.% в зависимости от технологических режимов.

В результате оптимизации технологических условий и исследования этапов модифицированного золь-гель процесса была разработана технология получения кварцевого стекла, позволяющая получать объемно-формованные образцы стеклообразного материала с высокой эффективностью и воспроизводимостью.

При разработке технологических процессов изготовления кварцевых гель-стекол, легированных ионами переходных металлов (ПМ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) были использованы два варианта введения легирующей примеси в состав будущего стекла: 1-й – при формировании золя; 2-й – путем пропитки (импрегнирования) чистых ксерогелей, прокаленных до состояния стабилизированной поверхности пор (600 ÷ 800 °С). Второй вариант позволяет синтезировать легированные кварцевые стекла с уменьшенным или сведенным до минимума содержанием ионов гидроксила путем предварительного обезвоживания ксерогелей способом жидко- или газофазного дегидроксилирования. При этом легирование осуществляется растворами солей в безводных органических растворителях (этанол, ацетон). Общая схема технологии получения гидроксиллированных и «обезвоженных» легированных стекломатериалов приведена на рисунке 16.

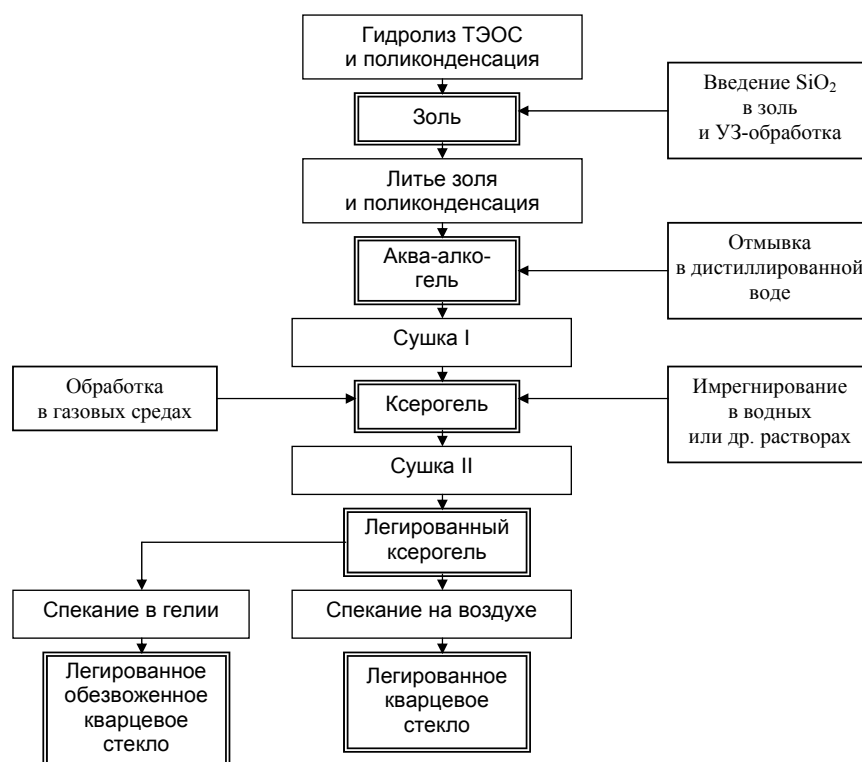


Рисунок 16 – Технологическая схема синтеза гидроксиллированных и обезвоженных легированных стекломатериалов

В соответствии с технологической схемой синтеза гель-стекло разработаны аппаратные схемы получения заготовок и изделий различной формы (рисунки 17, 18).

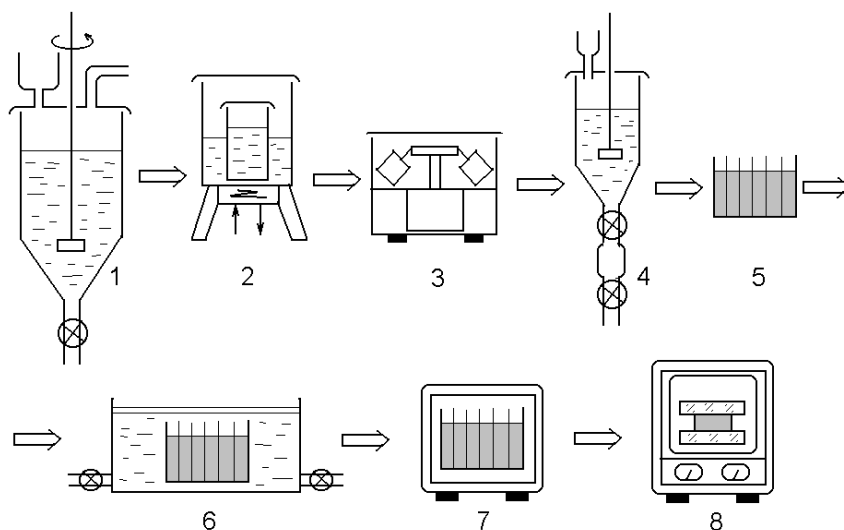


Рисунок 17 – Аппаратурная схема технологического маршрута опытного производства пластинчатых заготовок по золь-гель технологии: 1 – аппарат для проведения гидролиза и диспергирования аэросила; 2 – УЗ-ванна; 3 – центрифуга; 4 – аппарат для приготовления шликера с дозирующим устройством; 5 – многопозиционная литьевая форма; 6 – ванна промывочная; 7 – сушильный шкаф; 8 – муфельная печь

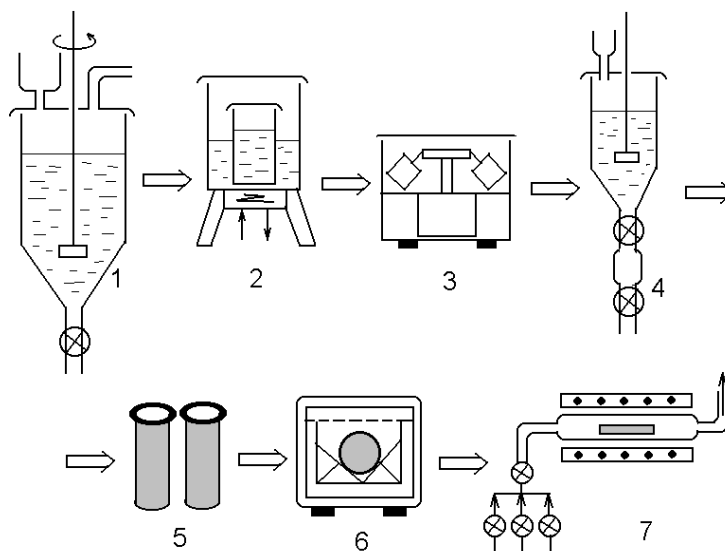


Рисунок 18 – Аппаратурная схема опытного производства стержневых и трубчатых заготовок по золь-гель технологии. 1 – аппарат для проведения гидролиза и диспергирования аэросила; 2 – УЗ-ванна; 3 – центрифуга; 4 – аппарат для приготовления шликера с дозирующим устройством; 5 – литьевые формы; 6 – сушильный шкаф; 7 – печь для термообработки и спекания с газораспределительным шкафом

По разработанной технологии были получены кварцевые гель-стекла, легированные ионами Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Ce^{3+} , Ce^{4+} и др. с содержанием легирующего оксида в стекле от 0,1 до 1,6 мас.% без явлений фазового разделения. Использование в качестве наполнителя в исходные композиционные золи аэросила А-300, модифицированного оксидом хрома и обработка ксерогелей в атмосфере водорода, позволили получить хромсодержащие нанокompозиты, имеющие большую оптическую однородность, чем у гель-стеклол, легированных ионами Cr^{3+} .

Образцы полученных легированных гель-стеклол приведены на рисунке 19.



Рисунок 19 – Образцы полученных легированных гель-стекло

На основании анализа спектров люминесценции гель-стекло состава $\text{SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5$ (рисунок 20), установлено, что введение в силикатную систему наночастиц оксидов фосфора и ванадия приводит к сдвигу полосы люминесценции хрома ($550 \div 700$ нм) в диапазон $450 \div 600$ нм. Показано, что добавлением аэросилов, модифицированных многокомпонентными оксидными системами, можно влиять на спектральное положение полосы люминесценции материала, а следовательно, и на его оптические свойства.

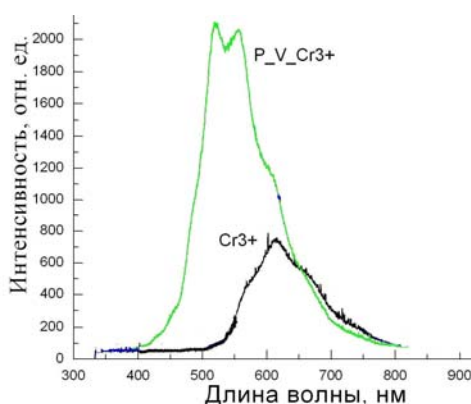


Рисунок 20 – Люминесценция гель-стекла $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5\text{--Cr}_2\text{O}_3$

Спектр фотолюминесценции легированных медью образцов, обработанных в воздушной атмосфере при температуре 1140 °С, представляет собой кривую в виде интенсивной полосы с максимумом около 550 нм (рисунок 21, а). Показано, что в образцах существуют оптически активные центры Cu^+ , образующиеся при нагревании до 1100 °С в ходе термической обработке ксерогелей, содержащих наночастицы оксида меди (II). Спектры фотолюминесценции образцов, обработанных в атмосфере водорода при 600 °С, имеют пик в УФ-области ($300 \div 380$ нм). В данном случае оптически активными центрами являются частицы восстановленной меди Cu^0 .

Интенсивность люминесценции высокоактивированных Се-содержащих гель-стекло зависит от характера среды в которой осуществлялась термообработка. Так, интенсивность люминесценции Се-содержащих стекло, сформированных в атмосфере водорода в десятки раз превышает интенсивность люминесценции для об-

разцов, полученных на воздухе (рисунок 21, б), причем максимум практически не изменяет своего положения ($\lambda_{\max} = 450$ нм).

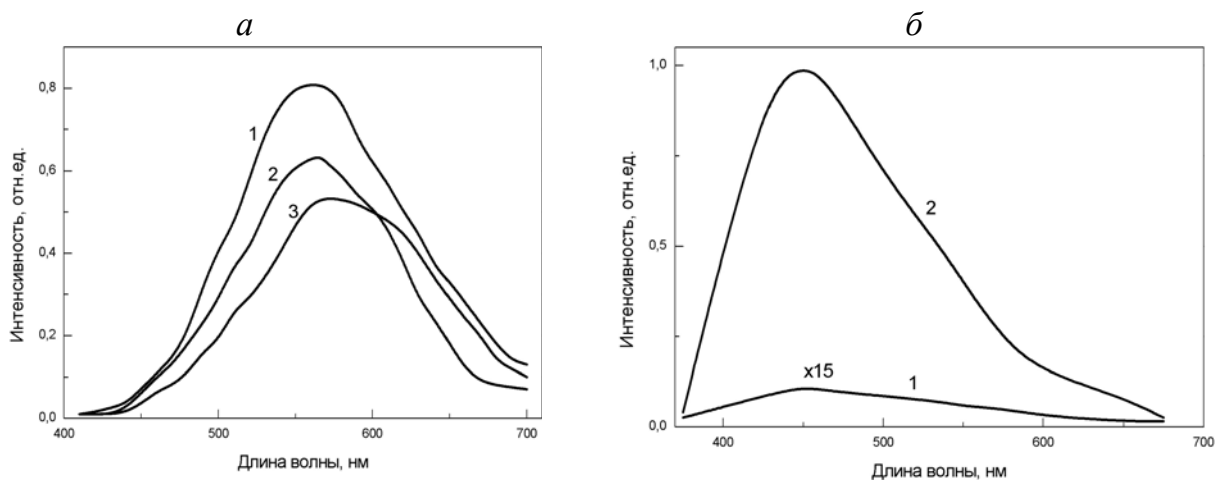


Рисунок 21 – Спектры люминесценции: *а* – Si-содержащего кварцевого гель-стекла. $\lambda_{\text{возб}}$, нм: 300 (1), 330 (2), 280 (3); *б* – Se-содержащих стекол, полученных в окислительных (1) и восстановительных (2) условиях. $N_{\text{Se}} = 1,4 \cdot 10^{20}$ ионов/см³, $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм

В результате исследования спектров люминесценции образцов форстеритовой керамики содержащих хром ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм), приведенных на рисунке 22 и их сравнения со спектром люминесценции монокристалла $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$, установлено, что образцы, сформированные с аэросилом, модифицированным наночастицами оксида хрома Cr_2O_3 , демонстрируют интенсивную люминесценцию с максимумом в области $900 \div 950$ нм (рисунок 22, *а*). Это свидетельствует о нахождении в составе керамики ионов Cr^{3+} . Спектры люминесценции форстеритовой керамики, легированной оксидом хрома CrO_3 , полученной из порошков на основе ацетата магния и аэросила А-380 и спеченной при температурах 1200, 1300 и 1400 °С, показывают наличие 2-х максимумов – при 900 и 1150 нм (рисунок 22, *б*), что характеризует нахождение в структуре Mg_2SiO_4 ионов Cr^{4+} .

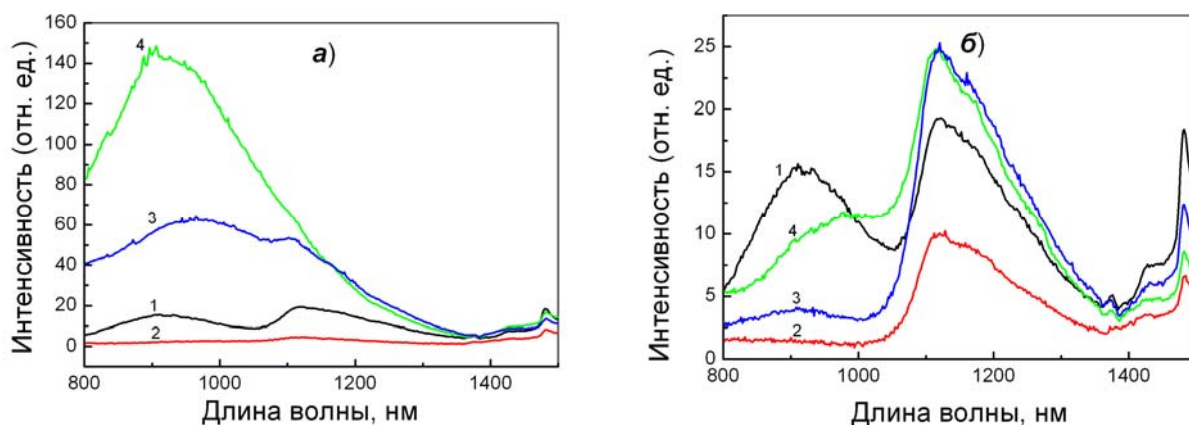


Рисунок 22 – Спектры люминесценции керамики $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ (*а*) и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ (*б*). 1 – монокристаллический форстерит; 2 – спекание при 1000 °С; 3 – 1300 °С; 4 – 1400 °С

Установлено, что интенсивность люминесценции зависит от температуры спекания керамики: наиболее сильное свечение наблюдается для керамических образцов

Mg_2SiO_4 обработанных при температурах 1300 и 1400 °С. Однако плечо на 800 ÷ 1000 нм кривой люминесценции образцов $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$, отвечающее люминесценции ионов Cr^{3+} , наименее выражено при температуре 1300 °С, которая, таким образом, является оптимальной для синтеза лазерной форстеритовой керамики, активированной ионами Cr^{4+} с максимумом излучения в области 1150 нм.

Нами разработана новая технологическая схема получения наноструктурированных люминесцентных порошков YAG:Ce с использованием золь-гель процесса (рисунок 23). При этом последовательность операций включает в себя этапы приготовления смеси нитратов иттрия, алюминия и церия в соотношении, соответствующем (в пересчете на оксиды) составу легированного церием иттрий-алюминиевого граната с химической формулой $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ($x = 0,02 \div 0,06$), и добавление смеси 20%-ного раствора NH_4OH и 5 мас.% $(CH_2)_6N_4$. Для интенсификации перемешивания и получения устойчивого однородного золя использовали одновременно механическое (мешалка) и ультразвуковое перемешивание (44 кГц, 2 час). Полученный золь помещали в сушильный шкаф на 4 часа ($T = 80$ °С), где он медленно превращается в гель и далее в твердый порошок. После этого порошок растирается в агатовой ступке. Затем следовала вторая термообработка в сушильном шкафу с принудительным обдувом при температуре 100 °С (2 часа), прокаливание при 450 °С для полного удаления азотнокислых остатков и ионов аммония и заключительная термообработка при температурах 1000 ÷ 1300 °С на воздухе в муфельной печи течение 3 ÷ 4-х часов.

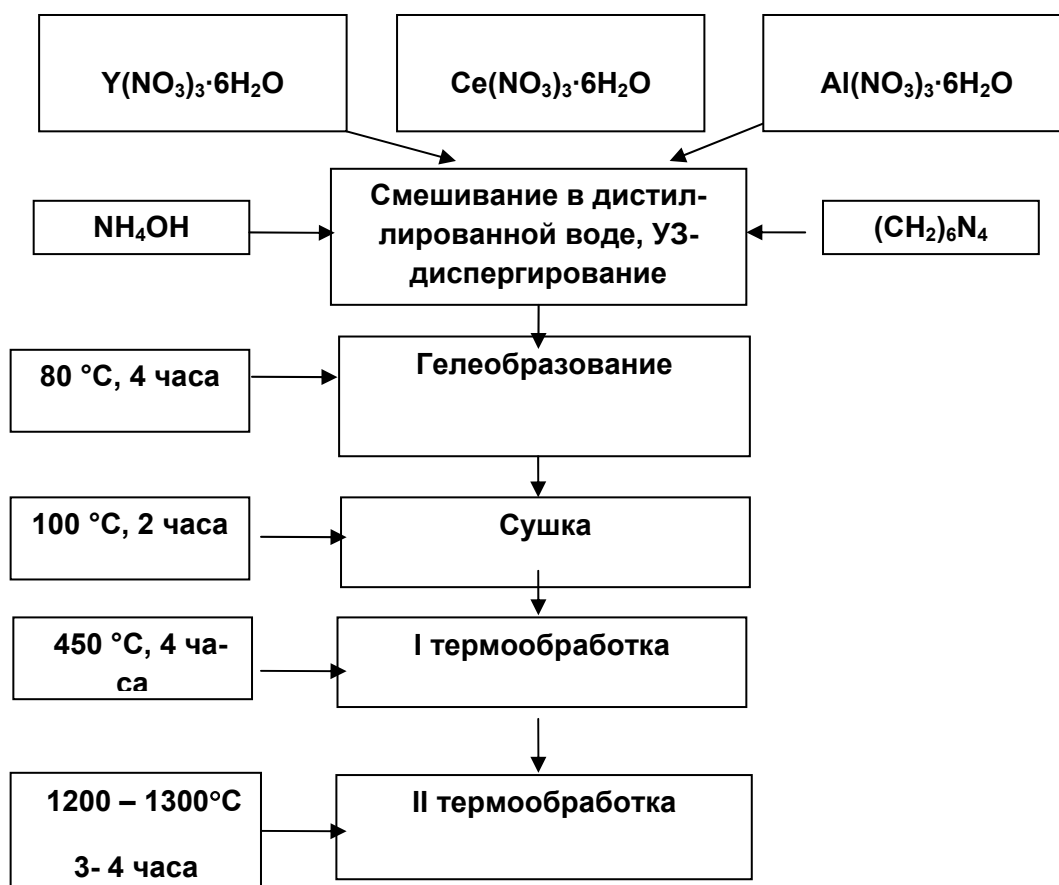


Рисунок 23 – Технологическая схема синтеза порошков иттрий-алюминиевого граната золь-гель методом

Установлено, что порошки YAG:Ce, синтезированные предложенным нами золь-гель методом и методом горения люминесцируют аналогичным образом в диапазоне 470 ÷ 720 нм при возбуждении на длине волны 455 нм. На рисунке 24 приведены спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции образцов, полученных золь-гель методом с прокаливанием в воздушной среде при температуре 1200 °С.

Ион Ce^{3+} замещает часть ионов Y^{3+} в подрешетке граната, обеспечивая излучение в желтой области спектра, причем энергия возбуждения поглощается непосредственно ионом активатора Ce^{3+} в области наиболее длинноволновой полосы поглощения. Полоса возбуждения от 400 до 500 нм является самой интенсивной в спектре возбуждения люминофора YAG:Ce и, по сути, является основной для использования синего излучения InGaN кристалла, полоса излучения которого находится в диапазоне 400 ÷ 480 нм. В спектре люминесценции YAG:Ce³⁺ полоса излучения расположена между 500 и 720 нм и соответствует яркому желтому излучению, что вместе с синим излучением светодиода создает ощущение белого света (квазибелое излучение).

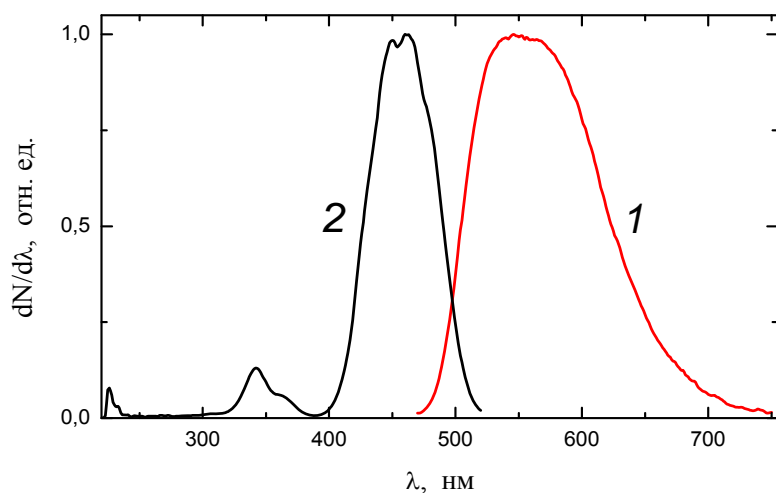


Рисунок 24 - Спектры люминесценции (1) и спектры возбуждения люминесценции (2) образцов YAG:Ce, полученных золь-гель методом

Легирование иттрий-алюминиевого граната ионами церия с добавлением гадолиния (Ce – 4,0 ат.%, Gd – 0,5 ат.%) позволяет сдвинуть спектр люминесценции YAG:Ce в красную область (ширина полосы 500 – 750 нм), тем самым получить излучение «теплого» белого света. Дополнительное введение ионов La, замещающих часть ионов церия в подрешетке оксида иттрия (Ce – 4,0 ат.%, La – 0,25 – 0,5 ат.%) при возбуждении на длине волны 455 нм приводит к появлению дополнительных пиков на длине волны 610 нм (красная область спектра), и, таким образом, визуально создается ощущение теплого белого света за счет смешения цветов синего, желтого и красного. С другой стороны, введение ионов гадолиния в подрешетке оксида иттрия приводит к широкому спектру излучения со сдвигом в красную область, который при наложении на спектр иона Ce^{3+} (с максимумом на длине волны 550 нм) дает суммарную картину расширенного спектра в диапазоне 500 ÷ 750 нм с центром на 575 нм, что также в сумме с синим создает визуальное ощущение теплого белого света. Дополнительная обработка (прокаливание) порошка YAG:Ce, Gd в среде аргона при $T = 1100$ °С в течение 1 часа приводит к росту интенсивности люминесценции, скорее всего, за счет увеличения доли ионов Ce^{3+} в решетке ИАГ и уменьшения концентрации оптически не активных ионов Ce^{4+} (ри-

сунок 25), а также к дополнительному сдвигу кривой интенсивности люминесценции в красную область спектра.

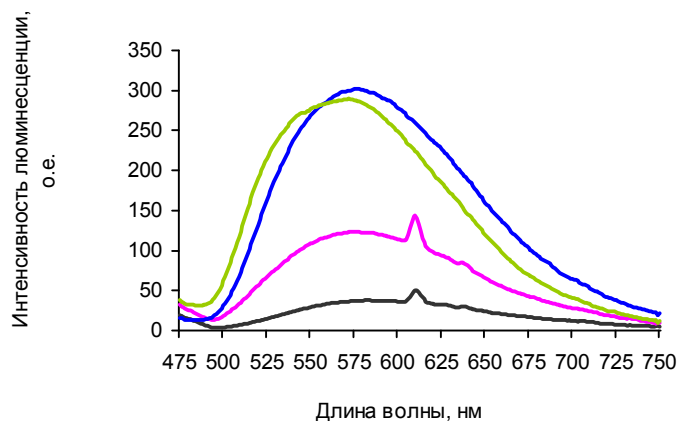


Рисунок 25 – Влияние солегиrowания ионами лантана и гадолиния на интенсивность и длинноволновые характеристики фотолюминесценции наноструктурированных порошков YAG:Ce ($\lambda_{\text{возб.}}=455$ нм): 1 – YAG:Ce, La; 2 – YAG:Ce, La (конц. La ув. в 2 раза по ср. с обр.1); 3 – YAG:Ce, Gd (необр. в среде Ar); 4 – YAG:Ce, Gd (обр. в среде Ar, T = 1100 °C, t = 1 час)

Разработана конструкция фотолюминесцентного преобразователя в виде композиционного покрытия на прозрачных стеклянных подложках с использованием люминесцентных наноструктурированных порошков YAG:Ce, методика получения полимерно-керамических толсто пленочных фотопреобразователей, а также рассмотрены проблемы формирования стеклокерамических люминесцентных материалов.

Установлено, что для получения белого цвета излучения с координатами цветности $x = 0,3063$, $y = 0,3088$ необходимо, чтобы области прозрачности составляли не более 30 % от общей площади люминофорного покрытия, а фотолюминесцентный преобразователь должен состоять из островков люминофора и областей, прозрачных для синего излучения СД.

Разработанная нами методика получения люминесцентного полимерно-керамического покрытия фотопреобразователя состояла в смешении люминесцентного порошка с кремнийорганическим лаком, нанесении композиции на поверхность прозрачной полимерной или стеклянной подложки слоем толщиной 20 ÷ 50 мкм и сушки при температуре 40 ÷ 60 °C. При этом в объеме покрытия самопроизвольно формировалась островковая структура, состоящая из агломератов наночастиц люминофора и областей прозрачности.

Площадь островков и областей прозрачности зависит от размеров агломератов люминесцентного порошка, а оттенок получаемого излучения (желтый, белый, теплый белый) можно получать, варьируя соотношение областей прозрачности и агломератов, а также путем дополнительного легирования частиц YAG:Ce ионами гадолиния или лантана.

С использованием наноструктурированных порошков YAG:Ce, полученных методом горения получены также объемные образцы люминесцирующей керамики и стеклокерамики состава «кварцевое стекло – наночастицы YAG:Ce», исследованы процессы ее формирования, изучены структурные и спектрально-люминесцентные характеристики.

Для снижения температуры формования композита в шихту были введены спекающие добавки на основе кремнеземных систем SiO₂–CeO₂ (модифицированные аэросилы) и SiO₂–B₂O₃–Ce₂O₃, (трехкомпонентные силикатные добавки), а также фторид лития LiF, способствующий формированию жидкой фазы на грани-

цах кварцевых зерен и получению объемного стеклокерамического материала для фотопреобразователя при пониженных температурах спекания ($1200 \div 1300$ °С).

С использованием синтезированного наноструктурированного порошка YAG:Ce разработан макет светодиодного светильника с удаленным дискретным фотопреобразователем для эксплуатации внутри помещений в качестве источника рассеянного белого света. Конструкция светодиодного светильника представлена на рисунке 26. Светильник светодиодный содержит металлический или композитный полимерно-керамический корпус 1, внутри которого размещены: блок питания 2, преобразующий переменное напряжение сети 220 В в постоянное напряжение 12 В, печатная плата 3 с несколькими мощными светодиодами синего цвета излучения 4, проводники 5, соединяющие блок питания 2 с электрической сетью и светодиоды 4 с блоком питания 2. В верхней части корпуса 1 расположен плафон-рассеиватель 6, выполненный в виде дискретного фотопреобразователя и представляющий собой термостойкую пластину.

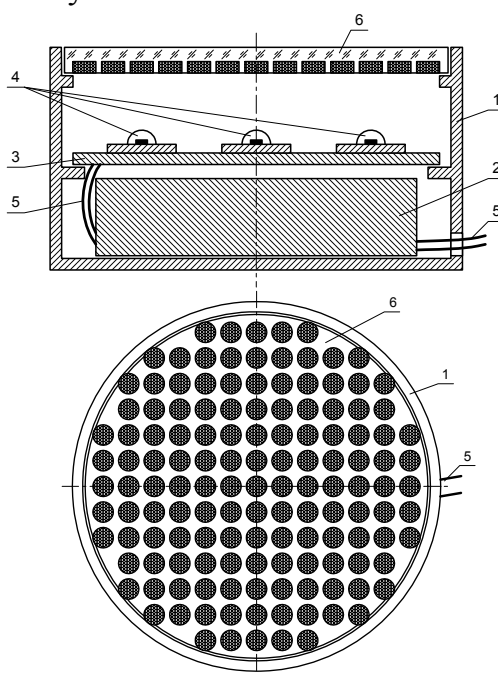


Рисунок 26 – Конструкция светодиодного светильника

ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность использования золь-гель процесса на основе гидролизата тетраэтилортосиликата для формирования матрицы монолитного кварцевого стекла оптического качества.

2. Разработана, оптимизирована и запатентована технология получения оптически активного стекла, заключающегося во введении в исходный кремнезоль аэросилов, модифицированных наночастицами оксидов ряда переходных (медь, железо, хром, ванадий) и редкоземельных (европий, церий) элементов, позволяющая:

- а) армировать формируемый в процессе гелеобразования каркас кремнегеля и контролировать его пористость;
- б) равномерно допировать образующиеся кварцевые стекла оптически активными добавками;
- в) снизить температуру термообработки формируемых изделий до 1200 °С.

3. Предложены принципиально новые реагенты – ряд фторсодержащих соединений, обеспечивающих дегидроксилирование формируемого кварцевого стекла и рассмотрены механизмы их действия.

4. Для управления люминесцентными и оптическими свойствами стекол разработана технология получения кремнеземсодержащих материалов с использованием модифицированных аэросилов: двухкомпонентных – Me_xO_y/SiO_2 ; трехкомпонентных – $Cr_2O_3/TiO_2/SiO_2$; четырехкомпонентных – $P_2O_5/V_2O_5/Cr_2O_3/SiO_2$, в зависимости от переменных параметров синтеза (типа и концентрации аэросилов, температуры спекания, длительности термообработки).

5. Золь-гель методом синтезированы органо-неорганические гибриды ряда РЗЭ (эрбий, иттербий и лютеций), в которых органические и неорганические компоненты химически связаны. На их основе разработана технология синтеза оптически активного кварцевого стекла для области 1,5 мкм.

6. Разработаны способы синтеза стеклокристаллического материала на основе форстерита и муллита, легированного хромом, для получения плотной оптически активной керамики для ИК-области.

7. Разработан способ получения нанодисперсных частиц порошков в системе $Y_2O_3 - Al_2O_3 - Ce_2O_3$, основанный на комбинации процессов золь-гель синтеза с последующим горением и термообработкой в контролируемых газовых средах, позволивший синтезировать порошки иттрий-алюминиевого граната, керамики и стеклокомпозитов на их основе. Полученные материалы обладают интенсивной люминесценцией и могут быть использованы для преобразования коротковолнового излучения синих светодиодов в белый свет с оттенком розового.

8. Рассмотрены области практического использования синтезированных оптически активных золь-гель материалов и перспективы их дальнейшего применения.

Основные публикации диссертационной работы

Монографии:

1. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла / Мон. – Гомель: УО «ГГТУ им. П.О.Сухого», 2002, 210 с.
2. Алексеенко А.А., Бойко А.А., Подденежный Е.Н. Функциональные материалы получаемые золь-гель синтезом / Мон. – Гомель: ГГТУ им.П.О.Сухого, 2008. – 183 с.

Рецензируемые статьи:

3. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Баглай А.К., Островский Л.К. Физико-химические исследования гелей, образующихся в процессе получения легированного кварцевого стекла золь-гель методом // Весці АН Беларусі, сер. хім. навук. – 1994. – №4. – С.101-104.
4. Malashkevich G.E., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Boiko A.A. Optical centers of cerium in silica glasses obtained by the sol-gel process // J. of Non-Cryst. Solids. – 1995. – v.188. – P.107-117.
5. Malashkevich G.E., Melnichenko I.M., Poddenezhny E.N., Boiko A.A., Gaishun V.E., Semchenko A.V., Strek W., Marushevski K. Luminescent light filters on Ce-, Sm- and Ce-Sm-doped Silica Gel-Glasses for laser heads // Proc. of SPIE. – 1996. – v.3176. – P.236-239.
6. Семченко А.В., Гайшун В.Е., Мельниченко И.М., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Синтез и спектральные характеристики гелевых кварцевых стекол, легиро-

- ванных редкоземельными элементами // *Материалы, технологии, инструмент.* – 1996. – №3. – С.31-34.
7. Boiko A.A., Poddenezhny E.N., Kravchenko I.P., Melnichenko I.M. Production and properties of cerium containing gel quartz glass // *J.Advanced Materials.* – 1997. – v.4, №1. – P. 62-67.
8. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Плющ Б.В. Жидкофазное легирование ксерогелей фтором с целью обезвоживания гелевого кварцевого стекла // *Материалы, технологии, инструменты.* – 1998. – №1. – С.77-82.
9. Malashkevich G.E., Melnichenko I.M., Poddenezhny E.N., Boiko A.A., Gaishun V.E., Semchenko A.V., Strek W., Maruszewsky K. Influence of saturation with hydrogen on the structure and spectroscopic properties of optical centers in Co- and Cu-containing silica gel-glasses // *Spectrochimica Acta, Part A.* – 1998. – v.54. – P. 1751-1753.
10. Strek W., Legendziewicz J., Lukowiak E., Maruszewsky K., Sokolnicki J., Boiko A.A., Borzechowska M. Optical properties of Pr^{3+} doped silica gel glasses obtained by sol-gel method // *Spectrochimica Acta, Part A.* – 1998. – v.54. – P. 2215-2221.
11. Malashkevich G.E., Poddentzhny E.N., Melnichenko I.M., Boiko A.A. New optical centers of triply charged cerium ions in silica gel-glasses saturated with hydrogen // *J. of Non-Cryst. Solids.* – 1999. – V.260. – P.141-146.
12. Strek W., Deren P.J., Marushewski K., Malashkevich G., Poddentzhny E., Melnichenko I., Boiko A.A. Optical behavior of ZnS:Cu microcrystals embedded in porous silica gels // *J. of Fluorescence.* – 1999. – v.9, N4. – P.343-345.
13. Подденежный Е.Н., Кравченко И.П., Мельниченко И.М., Капшай М.Н., Бойко А.А. Сушка объемных кремнегелей, формируемых из тетраэтилорто-силиката и аэросила // *Стекло и керамика.* – 2000. – №5. – С.11-14.
14. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Бойко А.А. Созревание объемно-формованных гелей при синтезе кварцевого стекла золь-гель методом // *Весці НАН Беларусі, сер. хім. навук.* – 2000. – №4. – С.10-14.
15. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Капшай М.Н., Рунцо Н.Н., Мельниченко И.М., Бойко А.А. Золь-гель синтез фторированных гелей и обезвоженного кварцевого стекла для оптики и квантовой электроники // *Перспективные материалы.* – 2000. – №4. – С.34-40.
16. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Капшай М.Н., Судник Л.В., Бойко А.А. Формирование кремнезольей с использованием ультразвуковой активации в схеме синтеза кварцевого стекла золь-гель методом // *Обработка дисперсных материалов и сред. Выпуск №10.* – Одесса: НПО «ВОТУМ». 2000. – С.168-173.
17. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Капшай М.Н., Бойко А.А. Обработка кремнегелей, полученных с использованием ультразвуковой активации, в жидких средах // *Обработка дисперсных материалов и сред. Выпуск №11.* – Одесса: НПО «ВОТУМ». 2001. – С.229-236.
18. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Бойко В.А. Кварцевое стекло, легированное церием, для сцинтилляторов // *Вестник ГГТУ им. П.О.Сухого.* – 2001. – №1. – С.41-48.
19. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Бойко В.А., Бойко А.А., Воропай Е.С., Демещенок А.Н. Синтез объемно-формованных гелей и заготовок кварцевого стекла в модифицированном золь-гель процессе // *Вестник ГГТУ им. П.О.Сухого.* – 2001. – №2. – С.59-68.
20. Poddenezhny E.N., Boiko A.A., Plusch B.V., Kapshai M.N., Kravchenko I.P., Melnichenko I.M. Role of fluorine ions in the formation of silica gel structure and gel glass //

Materials Science. – 2002. – V.20. N2. – P.53-62.

21. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Борисенко Н.В., Богатырев В.М., Войтенков А.И. Золь-гель синтез хромсодержащих функциональных материалов // Вестник ГГТУ им. П.О.Сухого. – 2002. – №2. – С.11-18.

22. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Классификация способов получения ультрадисперсных оксидных порошков (обзор) // Вестник ГГТУ им.П.О.Сухого. – 2003. – №1. – С. 21-28.

23. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Алексеенко А.А., Борисенко Н.В., Богатырев В.М. Применение модифицированных аэросилов в золь-гель синтезе легированных стеклообразных материалов // Физика и химия стекла. – 2003. – Т.29, №5. – С.654-661.

24. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Паховчишин С.В. Реология композиционных кремнезем-содержащих коллоидных систем и моделирование процессов их дестабилизации // Вестник ГГТУ им.П.О.Сухого. – 2003. – №3. – С. 20-37.

25. Borysenko M.V., Bogatyrov V.M., Poddenezhny E.N., Boiko A.A., Chuiko A.A. Application of chromium-containing silica for synthesizing functional glass-like materials by the sol-gel method // J. Sol-Gel Sci. Techn. – 2004. – Vol.32. – P.327-331.

26. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Влияние термообработки на изменение структуры аморфно-кремнеземной системы при синтезе стекла золь-гель методом // Весці НАН Беларусі, сер. хім. навук.– 2004. – №3. – С.52-56.

27. Бойко А.А., Подденежный Е.Н. Создание, исследование и применение новых стеклообразных и композиционных материалов на основе золь-гель процесса.// Вестник ГГТУ им.П.О.Сухого. – 2004. – №4. – С. 17-24.

28. Стоцкая О.А., Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Кенько В.М. Золь-гель синтез форстеритовой керамики, люминесцирующей в ИК-области спектра // Вестник ГГТУ им. П.О.Сухого. – 2005. – №3. – С.3-12.

29. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Стоцкая О.А., Алексеенко А.А., Борисенко Н.В. Синтез и спектральные характеристики хромсодержащих ультрадисперсных порошков и стеклокристаллических материалов, формируемых золь-гель методом // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 2 / редкол.: Т.Н.Воробьева (отв. ред.) [и др.]. – Мн.: БГУ, 2005. – С.100-106.

30. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Стоцкая О.А., Судник Л.В. Получение хромсодержащей керамики на основе форстерита // Республ. сборник научных трудов «Порошковая металлургия», Минск, Изд-во ОДО ТОНПИК. – 2005. – вып. 28. – С.121-126.

31. Стоцкая О.А., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Богатырев В.М., Борисенко Н.В., Ясюкевич А.С., Мандрик А.В. Хромсодержащие нанокерамические порошки на основе форстерита и муллитта – перспективные материалы для формирования лазерных сред и люминофоров // Перспективные материалы. – 2006. – №6. – С. 34-39.

32. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Стоцкая О.А., Химич Н.Н., Судник Л.В. Наноструктурная стеклокерамика с оптически активными компонентами, формируемая золь-гель методом // Республ. сборник научных трудов «Порошковая металлургия», Минск, Изд-во ОДО ТОНПИК, 2006. – вып. 29. – С.150-156.

33. Стоцкая О.А., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Богатырев В.М., Борисенко Н.В., Ясюкевич А.С., Мандрик А.В. Золь-гель синтез и люминесцентные свойства хромсодержащей керамики // Вестник БРФФИ. – 2006. – 4. – С.85-91.

34. Химич Н.Н., Бердичевский Г.М., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Кенько В.М. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла, активированного РЗЭ // Физика и

химия стекла. – 2007. – Т.33, №2. – С. 210-215.

35. Подденежный Е.Н., Гришкова Е.И., Бойко А.А., Артамонов В.В., Жуковец С.Г., Кудина Е.Ф., Тюрина С.И. Проблемы жидкофазного спекания тугоплавких керамических материалов // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. - 2007.-№1. - С.5-11.

36. Стоцкая О.А., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Богатырев В.М., Борисенко В.М. Реология коллоидных систем на основе модифицированных пирогенных кремнеземов // Весці Нац. акад. навук Беларусі. сер. хім. навук. – 2007. – № 1. – С. 23–27.

37. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Стоцкая О.А., Богатырев В.М., Борисенко Н.В. Золь-гель синтез нанокompозитов с использованием аэросилов, модифицированных оксидами хрома, ванадия и фосфора // Вестник ГГТУ им. П.О.Сухого. – 2008. – №2. – С.48-56.

38. Стоцкая О.А., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Борисенко Н.В., Богатырев В.М., Химич Н.Н. Дегидроксилирование золь-гель стекол и стеклокомпозитов с использованием аэросилов, модифицированных соединениями фосфора // Физика и химия стекла. – 2008. – Т.34, №5. – С. 740-747.

39. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Белый Д.И., Алексеенко А.А., Артамонов В.В., Судник Л.В. Высокоплотная керамика на основе оксида магния и алюмомагниевого шпинели // Республ. сб. науч. трудов «Порошковая металлургия», Минск, Изд-во ОДО ТОНПИК, 2008. – вып. 31. – С.163-166.

40. Химич Н.Н., Здравков А.В., Коптелова Л.А., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Золь-гель синтез компактных наногибридных структур на основе кремнегелей // Физика и химия стекла. – 2009. – Т.35, №2. – С. 234-246.

41. Химич Н.Н., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Здравков А.В., Уголков В.Л., Коптелова Л.А., Гришкова Е.И., Добродей А.О. Синтез нанодисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного церием (III) // Физика и химия стекла. – 2009. – Т.35, №5. – С. 667-673.

42. Добродей А.О., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Кудина Е.Ф., Семкова Г.И. Перспективные разработки в области светодиодных устройств для систем освещения // Вестник ГГТУ им. П.О.Сухого. – 2009. – №3. – С.76-84.

43. Подденежный Е.Н., Добродей А.О., Бойко А.А., Кудина Е.Ф. Синтез наноструктурированной люминесцирующей керамики YAG:Ce с использованием кремнеземсодержащих легирующих систем // Материалы, технологии инструмент. – 2009. – Т.14, №3. – С.101-104.

44. Borysenko M.V., Kulyk K.S., Poddenezhny E.N., Boiko A.A., Dobrodey A.O. Sol-gel synthesis of silica glasses, doped with nanoparticles of cerium oxide / A.P. Shpak, P.P. Gorblyk (eds.), Nanomaterials and Supramolecular Structures, Springer Science & Business Media B.V. – 2009.– P. 227-233.

45. Добродей А.О., Соболев Е.В., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Проблема трансформации излучения светодиодов, применяемых для систем освещения // Материалы, технологии, инструменты. – 2010. – Т.15, №3. – С.69-74.

46. Павленок Ф.В., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Особенности получения наноструктурированных оксидных порошков с использованием микроволнового излучения // Вестник ГГТУ им. П.О.Сухого. – 2011. – №4. – С.59-66.

47. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Добродей А.О., Гришкова Е.И., Здравков А.В., Химич Н.Н. Получение нанодисперсных частиц легированного иттрий-алюминиевого граната с использованием золь-гель процесса // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т.84, №9. – С.1450-1453.

48. Poddenezhny E.N., Dobrodey A.O., Boiko A.A., Zdravkov A.V., Grishkova E.I.,

Khimich N.N. Formation of nanostructured particles of cerium-activated yttrium aluminum garnet by combustion method // Glass Physics and Chemistry. – 2011. – V.37, N5. – P.520-523.

Патенты на изобретения:

49. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. Стекло для светофильтров / Пат. №1474 РБ, МПК С03С3/08. По заявке №2417. Заявл. 24.08.1994. Оpubл. 16.03.1996// Афіц. Бюл.- 1996.- №3.- ч.1.- с.40.
50. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. Способ получения микро-частиц аминоксодержащего кремнезема / Пат. №1600 РБ, МПК С01В33/18. По заявке №35. Заявл. 15.12.1992. Оpubл. 22.10.1996// Афіц. Бюл.- 1997.- №1.- ч.1.- с.125.
51. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. Способ получения легированного кварцевого стекла / Пат. №1861 РБ, МПК С03В8/02. По заявке №1960. Заявл. 07.06.1994. Оpubл. 14.05.1997
52. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Семченко А.В., Мельниченко И.М. Стекло / Пат. №2169124 РФ, МПК С03С3/06. По заявке №97106156. Заявл. 15.04.1997, Оpubл. 10.06.2001.
53. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Семченко А.В., Мельниченко И.М. Стекло / Пат. №4117 РБ, МПК С03С3/06. По заявке №950270. Заявл. 01.06.1995, Оpubл. 30.09.2001.
54. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Дубровский В.С. Способ получения заготовки ксерогеля / Пат. №4807 РБ, МПК С03В20/00, С03В8/02. По заявке №950278. Заявл. 18.12.1995, Оpubл. 30.12.2002.
55. Бойко А.А., Малашкевич Г.Е., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. Люминесцирующее кварцевое стекло / Пат. №4830 РБ, МПК С03С3/06, С03С4/12. По заявке №960288. Заявл. 7.06.1996, Оpubл. 30.12.2002.
56. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. Люминесцирующее кварцевое стекло / Пат. №4831 РБ, МПК С03С3/06, С03С4/12. По заявке №960295. Заявл. 11.06.1996, Оpubл. 30.12.2002.
57. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. Стекло для светофильтров / Пат. №4835 РБ, МПК С03С3/06. По заявке №960166. Заявл. 09.04.1996, Оpubл. 30.12.2002.
58. Семченко А.В., Бойко А.А., Мельниченко И.М., Подденежный Е.Н., Малашкевич Г.Е., Гайшун В.Е. Люминесцирующее гельное кварцевое стекло / Пат. №5391 РБ, МПК С03С3/06, С03С4/12. По заявке №970460. Заявл. 19.08.1997, Оpubл. 30.09.2003.
59. Малашкевич Г.Е., Семкова Г.И., Бойко А.А. Люминесцирующее кварцевое стекло / Пат. №6341 РБ, С 03С 4/12,3/06, По заявке №a20000106. Заявл. 03.02.2000, Оpubл. 30.06.2004.
60. Алексеенко А.А., Бойко А.А., Россол А.И., Подденежный Е.Н. Устройство для легирования материалов халькогенидами и галогенами / Пат. №2150U РБ, МПК С03В 8/02, По заявке №u20040631. Заявл. 27.12.2000, Оpubл. 01.06.2005.
61. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Прокопенко В.Б., Бойко А.А., Юмашев К.В., Прокошин П.В., Золотовская С.А. Способ получения легированного кварцевого стекла / Пат. №8576 РБ, С03В8/02, 20/00, По заявке №a20030907. Заявл. 29.09.2003, Оpubл. 30.10.2006.
62. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Стоцкая О.А., Химич Е.Н., Кенько В.М., Химич Н.Н. Способ получения легированного кварцевого стекла / Пат. №10164 РБ,

- C03B8/02, 20/00, По заявке №а20050975. Заявл. 10.10.2005, Оpubл. 30.06.2007.
63. Стоцкая О.А., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Способ получения форстеритовой керамики / Пат. №10452 РБ, C03B35/622, 35/16, По заявке №а20050989. Заявл. 14.10.2005, Оpubл. 30.06.2007.
64. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Стоцкая О.А. Способ получения легированного кварцевого стекла / Пат. №10660 РБ, C03B8/02, По заявке №а20050093. Заявл. 28.01.2005, Оpubл. 30.06.2008.
65. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Шабловский Я.О., Стоцкая О.А., Гришкова Е.И. Стекло и способ его получения / Пат. №11183 РБ, C03C3/076, C03B8/02, По заявке №а20070094. Заявл. 04.05.2007, Оpubл. 30.10.2008.
66. Малашкевич Г.Е., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Добродей А.О. Люминофор / Пат. №13651 РБ, C09K 11/77, По заявке №а20090644. Заявл. 05.05.2009, Оpubл. 23.06.2010.
67. Судник Л.В., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Способ получения наноразмерного порошка оксида цинка / Пат. №14776 РБ, C 01 G 9/02, C 22 B 19/34, По заявке №а20091444. Заявл. 14.10.2009, Оpubл. 10.05.2011.
68. Стоцкая О.А., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Борисенко Н.В. Способ получения фосфорсодержащего кварцевого золь-гель стекла / Пат. №15099 РБ, C 03 B 8/02, C 03 B 20/00, По заявке №а20091468. Заявл. 19.10.2009, Оpubл. 26.07.2011.
69. Добродей А.О., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Соболев Е.В. Светильник светодиодный / Пат. №7988U РБ, МПК F21S 8/00, H01J 63/00, По заявке №u20110582. Заявл. 18.07.2011, Оpubл. 01.12.2011.