

роботі синтезовані мезопоруваті кремнеземи з бімодальним розподілом пор при використанні як міцелярних темплатів броміду цетилтриметиламонію та хлориду октадецилтриметиламонію, що були переведені в основну форму за допомогою аніонообмінної смоли, і аеросилу та тетраетоксисилану як прекурсорів кремнезему. Вивчені процеси утворення та вплив довжини вуглеводневого ланцюга ПАР (хлориду октадецилтриметиламонію, бромідів цетилтриметиламонію та тетрадецилтриметиламонію) на діаметр пор та товщину стінок пор однорідномезопоруватих кремнеземів типу МСМ-41. За розробленою методикою синтезовані в концентрованому розчині аміаку мезопоруваті титанокремнеземи типу Ti-МСМ-41 з 1 та 15 мол. % вмістом  $TiO_2$  та досліджені процеси утворення в кислому середовищі мезопоруватих титаносилікатів з вмістом  $TiO_2$  від 1 до 70 мол. %. В якості прекурсорів золь-гель процесів використані тетраетоксисилан та тетраізопропоксіттан. Видалення темплату проводили шляхом кальцінування продуктів на повітрі при  $540^\circ C$  протягом 6 годин. Одержані зразки охарактеризовані методом рентгенофазового аналізу та по адсорбції азоту при 77К. На дифрактограмах однорідномезопоруватих кремнеземів типу МСМ-41 та титанокремнеземів типу Ti-МСМ-41 проявляються відбиття в малокутовій області, типові для впорядкованих гексагональних структур. Дифрактограми мезопоруватих титаносилікатів, одержаних в кислому середовищі, містять максимум, характерний для анатазу, інтенсивність якого зростає із збільшенням вмісту титану в зразках. Величина питомої поверхні, розрахована за методом БЕТ, лінійно зменшується при поступовому рості вмісту  $TiO_2$  в синтезованих титановмісних кремнеземах, тоді як діаметр пор, визначений за рівнянням Гурвіча, зростає. Вигляд ізотерм адсорбції при цьому змінюється від I до IV типу з появою характерних для мезоструктур петель гістерезису. Синтезовані кремнеземи типу МСМ-41 та титанокремнеземи типу Ti-МСМ-41 характеризуються розвиненою питомою поверхнею та однорідними мезопорами.

### **Хромсодержащие кремнеземи в золь-гель синтезе функциональных стеклообразных материалов**

Борисенко Н.В.<sup>1</sup>, Богатырев В.М.<sup>1</sup>, Подденежный Е.Н.<sup>2</sup>, Бойко А.А.<sup>2</sup>,  
Алексенко А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии поверхности НАН Украины*

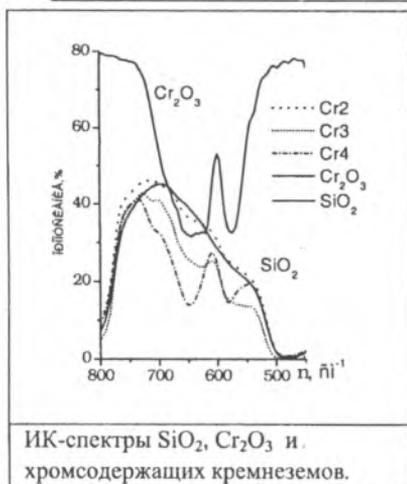
<sup>2</sup>*Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого*

Разработан новый вариант золь-гель синтеза активированных хром-ионами кварцевых гель-стекло и стеклокерамик (ситаллов), предполагающий

использование в качестве наполнителей в алкоксидно-формируемые золи модифицированных аэросилов. Цель нового подхода к созданию хромсодержащих материалов – повышение однородности распределения легирующей примеси по объему образца, улучшение управляемости валентным состоянием ионов хрома в силикатной матрице, создание возможности формирования в структуре упорядоченных по размеру кластеров или наночастиц заданного химического состава. В данной работе рассмотрена возможность применения в качестве наполнителя и источника легирующих ионов хромсодержащего кремнезема (ХК). Высокодисперсные ХК синтезировали последовательной контролируемой адсорбцией паров оксохлорида хрома и гексана на поверхности пирогенных кремнезёмов – аэросилов А-300 и А-175. Образующийся темно-коричневый комплекс Этара имеет состав  $3\text{CrO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ . Комплекс прочно сорбирован на поверхности и разлагается при нагревании на воздухе с образованием оксидных групп трехвалентного хрома.

Таблица. Характеристики хромсодержащих кремнезёмов.

Образец	Концентрация хрома, вес. %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер кристаллитов Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , нм
Cr1/A-175	1,3	165	10
Cr2/A-300	0,9	205	11
Cr3/A-300	1,6	202	30
Cr4/A-300	<b>5,1</b>	198	<b>46</b>



ИК-спектры SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и хромсодержащих кремнезёмов.

При исследовании ХК методом РФА нанесенная фаза идентифицирована как нанокластеры α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В дифрактограммах наблюдается уширение линий фазы оксида хрома связанное с уменьшением размера кристаллитов. Средний размер кристаллитов рассчитывали по уширению самой интенсивной линии 2Θ=33,61 (λ=1.54178) от плоскости (104) по уравнению Шеррера.

С увеличением концентрации хрома в образцах от 0,9 до 5,1 % размер хромоксидных нанокластеров увеличивается с 10 до 46 нм. В ИК-

спектрах модифицированных кремнезёмов (рис.) наблюдаются полосы

поглощения при 635 и 575  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям связи Cr-O. Последовательность операций при синтезе хромсодержащих материалов состояла из следующих этапов: гидролиз ТЭОС в трехкомпонентной системе исходных соединений  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ , взятых в молярном соотношении 1:16:0,01; добавление аэросилов; тщательное диспергирование в ультразвуковой ванне; центробежная сепарация для отделения крупных примесей и агломератов; нейтрализация смеси до  $\text{pH}=5,5\div 6,5$  раствором гексаметилентетрамина (ГМТА); литье золя в пластиковые контейнеры; гелеобразование; сушка геля; спекание в муфельной печи и выдержка при температуре 1140-1200  $^{\circ}\text{C}$  в течение 1,5÷2 часов. Созревание гелей проводили в дистиллированной воде. Последовательность операций синтеза хромсодержащих материалов оставалась практически такой же, как и в традиционном способе, за исключением того, что ионы хрома вводили в состав золя вместе с ХК. Требуемая концентрация легирующей примеси достигалась путем введения дополнительного объема чистого аэросила (по принципу «разбавления»). В качестве гелеобразователя использовали растворы ГМТА. Спекание высушенных гелей осуществляли в различных атмосферах: на воздухе, в гелии и в водороде. Проведены спектральные исследования полученных хромсодержащих стекол в УФ-, видимом и ИК-диапазонах. Установлено, что содержание гидроксильных групп для стекол, обработанных в атмосфере водорода, в 1,5 раза превышает их содержание для аналогичных образцов, спеченных на воздухе (однако в них отсутствует явление вспенивания). Показано, что однородность распределения примеси хрома по объему образцов в случае использования в качестве наполнителя ХК выше, чем в традиционном способе синтеза. Рассмотрена зависимость валентного состояния оптически активных центров (ионов хрома) от температуры обработки в контролируемой газовой атмосфере.