

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 541.183:661.11:546

**ПОДДЕНЕЖНЫЙ ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА  
КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

02.00.11 – Коллоидная химия и физико-химическая механика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Минск 2003

Работа выполнена в:

- Проблемной научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов Учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скоринь»;
- научно-исследовательской лаборатории технической керамики и силикатов Учреждения образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого».

**Научный консультант:**

доктор технических наук,  
профессор **И.М. Мельниченко**,  
Закрытое акционерное общество  
«Группа МДМ», г. Москва

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук,  
член-корреспондент  
НАН Беларуси **А.И. Ратько**,  
лаборатория адсорбентов  
и катализаторов ИОНХ НАНБ,  
г. Минск

доктор химических наук,  
профессор **А.В. Рогачев**,  
проректор по научной работе,  
БелГУТ, г. Гомель

доктор технических наук,  
профессор **Н.М. Бобкова**,  
кафедра технологии стекла  
и керамики, БГТУ, г. Минск

**Оппонирующая организация:**

Институт химии поверхности  
НАН Украины, г. Киев

Защита состоится « \_\_\_\_ » декабря 2003 года в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 01.20.01 при Государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси» по адресу: 220072, г. Минск, ул. Сургановская, д. 9, зал заседаний ученого совета.  
Тел. +375 17 284 27 03.  
Факс +375 17 284 27 03.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии НАН Беларуси.

« \_\_\_\_ » ноября 2003 г.

Х.М. Александрович

© Подденежный Е.Н., 2003

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы диссертации

Повышенный научный и практический интерес к золь-гель процессам в химии функциональных материалов связан с решением задач синтеза кремнеземсодержащих структур более высокой чистоты и гомогенности, а также с возможностями создания твердотельных материалов нового поколения, обладающих особыми оптическими, люминесцентными и физико-механическими свойствами.

Несмотря на многочисленные исследования в области химии и технологии кремнеземсодержащих материалов до настоящего времени недостаточно разработаны принципы и механизмы структуро- и фазообразования в композиционных коллоидно-кремнеземных системах, пригодных для применения в оптическом материаловедении. Практически отсутствуют работы в области физико-химических основ синтеза и легирования геле-стекло, влияния параметров золь-гель процессов на структурные, оптические и спектрально-люминесцентные характеристики монолитных и тонкопленочных материалов.

Известные работы в области золь-гель синтеза кремнеземсодержащих материалов ориентируются в основном на исследования условий получения функциональных материалов новых составов в порошкообразном или тонкопленочном виде. Исследования зарубежных и отечественных научных групп по получению пористых и монолитных стеклообразных материалов базируются на классическом алкоксидном процессе, который не дает возможности получать изделия сложных профилей и достаточных размеров из-за растрескивания гелей и их кристаллизации при термообработке.

Разрабатываемые в диссертации физико-химические основы создания новых кремнеземсодержащих материалов на базе модификаций золь-гель процесса в значительной степени позволяют разрешить проблемы, существующие в алкоксидном и коллоидном его вариантах, в том числе: проблемы разрушения структуры в результате фазовых переходов, вспенивания стекла, получения крупноразмерных заготовок, оптически однородных пленочных структур, порошкообразных и гранулированных материалов заданной морфологии и необходимой степени чистоты.

Для Республики Беларусь с ее высокоразвитой оптико-механической и приборостроительной промышленностью данное направление является актуальным и своевременным, особенно с учетом того, что разрабатываемые в диссертации золь-гель процессы и технологии являются ресурсо- и энергосберегающими.

### Связь работы с крупными научными программами

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с заданиями: РНТП 72.01р «Новые материалы и технологии их переработки», задание № 69, 1992-1995 гг. (тема: «Разработать технологию и выпустить опытную

**БИБЛИОТЕКА**  
Учреждения образования  
"Гомельский государственный  
технический университет  
имени П.О. Сухого" №

партию гелевого кварцевого стекла особой чистоты», № ГР 19951028); ГНТП 72.01р, задание 3.03, 1997-1998 гт. (тема: «Разработать составы, технологию получения золь-гель методом оксидных покрытий и способ нанесения их на оптические изделия. Внедрить на заводе «Оптик», № ГР 19971343); межвузовских программ фундаментальных исследований «Химия наноструктурированных систем», 1996-2000 гт. (тема: «Формирование полупроводниковых наночастиц в оптических кварцевых стеклах с помощью золь-гельной технологии», № ГР 19966960), а также «Разработка основ получения, диагностики и применения низкоразмерных элементов и структур», 1996-2000 гт. (тема: «Разработать физико-химические принципы и технологические основы получения низкоразмерных структур золь-гель методом», № ГР 1996963); ГПФИ «Вещество-2», (тема: «Исследование реологии и химического состояния многокомпонентных коллоидных систем, используемых для формирования наноструктурных твердотельных золь-гель матриц», 2001-2005 гт. № ГР 20012107).

#### **Цель и задачи исследования**

Целью настоящего исследования является разработка физико-химических основ и новых технологических процессов золь-гель синтеза функциональных материалов на базе коллоидных форм кремнезема.

Основные задачи:

- изучить коллоидно-химические свойства композиционных кремнеземных систем, физико-химические процессы и явления структурообразования при трансформации золь → гель в условиях добавления в алкоксидно-формируемые золи активных наполнителей (аэросилов), гелеобразователей;
- разработать физико-химические основы процессов формирования объемных кремнегелей на этапах созревания, дегидратации, дегидроксилирования, изучить условия их уплотнения, а также влияние термических и радиационно-термических обработок на свойства получаемых функциональных материалов, в том числе при введении галоидсодержащих соединений;
- разработать научные основы формирования функциональных тонкопленочных покрытий на оптических деталях с использованием золь-гель процессов, протекающих в полукolloидных растворах;
- оптимизировать условия золь-гель синтеза особо чистых обезвоженных оптических материалов, установить взаимосвязь переменных параметров золь-гель процесса со свойствами синтезируемых материалов;
- исследовать новые варианты золь-гель синтеза кварцевых стекол, легированных ионами переходных металлов, редкоземельных элементов, а также способы получения микро- и нанокомпозитов;

- разработать технологию объемного формования высококислых и легированных кварцевых гель-стекол в виде рациональных заготовок, оптических преформ и массивных блоков, разработать технологию нанесения пленочных покрытий на стеклозаготовки очковых линз.

#### **Объект и предмет исследования**

Реология исходных коллоидных систем, физико-химические закономерности золь-гель перехода, а также микроструктура и свойства кремнеземсодержащих функциональных материалов, формируемых золь-гель методом: особо чистых и легированных гель-стекол, оптических композитов, тонких пленок.

#### **Методология и методы проведенного исследования**

В основу работы положена методология синтеза нетрадиционных материалов с использованием ряда модификаций алкоксидного золь-гель процесса, позволяющих воспроизводимо получать функциональные материалы в формованном виде (оптические заготовки, преформы для вытяжки волокна, композиты, сферические порошки, пленочные покрытия).

В работе использованы современные методы изучения структуры, химического и фазового состава формируемых материалов: растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгеновский микрозондовый анализ, комбинационное рассеяние света, электронный парамагнитный резонанс, дифференциально-термический анализ, атомно-адсорбционный спектрально-химический анализ и др.

Особое внимание уделяется оптическим и спектрально-люминесцентным методам исследования как наиболее информативным для анализа химического и фазового состава стеклообразных материалов, изучению поведения неконтролируемых и легирующих примесей.

#### **Научная новизна и значимость полученных результатов**

Впервые выдвинуты и экспериментально подтверждены научные принципы формирования композиционных кремнеземсодержащих коллоидных систем на основе алкоксидно-производных частиц диоксида кремния, агрегатов и первичных частиц пирогенных кремнезёмов (аэросилов), с учетом структурных и физико-химических свойств составляющих их компонентов и позволяющие установить границы их седиментационной и агрегативной устойчивости.

Дана оценка дезагрегирующего и стабилизирующего действия механико-химического и комбинированного (ультразвуковое и высокоскоростное механическое воздействие) способов активации композиционных коллоидов, определены условия их гомогенизации и очистки от примесей, оптимизирован состав и подтверждена их пригодность в качестве базовых коллоидных систем для формирования объемных функциональных материалов.

Установлены пороговые концентрации гелеобразователя для различных уровней содержания дисперсной фазы в коллоидной системе, а также условия его введения, при которых наблюдается объемное гелеобразова-

ние. Выявлены эффективные пути управления свойствами коллоидов на стадии построения упорядоченного кремнекислородного каркаса и установлен механизм агрегирования частиц и формирования трехмерных гелей заданной формы.

Осуществлен системный подход к интерпретации физико-химических процессов, происходящих последовательно на стадиях созревания, дегидратации, дегидроксилирования и уплотнения объемных гелей, заключающийся в установлении закономерностей формирования определенной поровой структуры гелей и позволивший разработать механизм стеклования ксерогеля до состояния монолита.

Установлен катализирующий характер ионов фтора в механизме структурообразования при введении фторсодержащих соединений в композиционные коллоидные системы, что позволило предложить модель быстрого агрегирования частиц кремнезема и роста объемного геля. Выявлена определяющая роль фтора в процессах обезвоживания влажных гелей и гель-стекло, разработаны принципы управления свойствами получаемых оптических материалов путем варьирования условий жидкофазного и газофазного дегидроксилирования.

На основе изучения физико-химических особенностей модифицирования неорганическими солями коллоидных систем и термохимических реакций, проходящих при термообработке формируемых из них гелей в различных газовых средах (на воздухе, в вакууме, водороде), разработан оригинальный способ получения легированного кварцевого стекла с повышенной однородностью распределения примеси по объему, в соответствии с которым синтезированы новые стеклообразные материалы, управляемо легированные ионами переходных и редкоземельных элементов:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ . Реализован способ импрегнирования стабилизированных ксерогелей водными либо безводными органическими растворами солей, что позволило получить стекла со сложными оптическими центрами:  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}/\text{Al}^{3+}$  и др. и особыми спектрально-люминесцентными свойствами.

Впервые предложена и реализована идея введения в композиционные золи пирогенных кремнезёмов, модифицированных наноразмерными частицами оксидов хрома и меди и принцип управления концентрацией, размера и химическим составом наночастиц в формируемом стекломатериале.

Установлены условия агрегативной устойчивости и структурирования сложных коллоидных систем, состоящих из гидролизатов тетраэтилортосиликата, ионов «красящих» примесей ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) и прекурсоров оксидов-стеклообразователей ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Проведена корреляция состава и условий нанесения пленкообразующих растворов с оптическими параметрами формируемых пленок, что дало возможность разработать научные основы технологии получения светозащитных и специальных покрытий на очковых линзах.

### **Практическая и экономическая значимость полученных результатов**

- Разработаны новые составы и способы получения специальных типов стекол и тонких пленок для изделий оптики, лазерной техники и офтальмологии: отрезающих УФ-излучение и цветных оптических фильтров, оптических деталей (линз, окон, подложек), светотрансформаторов, покрытий на очковых линзах, а также электропроводных композитов и сферических кремнеземных порошков. Новизна и оригинальность технологических процессов, составов функциональных материалов, способов их получения и нестандартной оснастки защищена 23 патентами, авторскими свидетельствами и опубликованными заявками на изобретения.
- Плоские и трубчатые кварцевые светофильтры использованы в составе серии малогабаритных импульсных терапевтических лазеров на алесандрите с охлаждением дистиллированной водой, а также в составе излучателя импульсно-периодического лазера с безжидкостным охлаждением на иттрий-алюминиевом гранате и неодиме для офтальмологии (ЦКБ «Пеленг» БелОМО).
- Разработана опытно-промышленная технология производства заготовок и оптических преформ из кварцевого гель-стекла, разработаны технические условия на оптическое кварцевое гель-стекло (ТУ СТП ДХЭ 1-95 «Стекло кварцевое оптическое гелевое»).
- Разработана нормативная документация на процесс производства оптического гель-стекла и передана в производство на предприятие «Ритм-Керам» (г. Речица), где выпущена опытная партия заготовок (1996 г.).
- Разработана опытно-промышленная технология и документация на производство ультрадисперсного порошка диоксида кремния высокой степени чистоты как исходного сырья для формирования чистого и легированного кварцевого стекла, а также для применения в оптике и электронике, которая передана на предприятие «Ритм-Керам» (г. Речица, 1996 г.), где выпущена опытная партия порошка высокой степени чистоты (1996 г.).
- На основе ультрадисперсного кремнезема изготовлена стабилизированная суспензия, которая прошла производственные испытания и внедрена в производство пластин монокристаллического кремния в качестве «мягкого» абразива на РУП «Завод «Камертон» (г. Пинск, 1998-2003 г.)
- Разработана опытно-промышленная технология формирования тонкопленочных функциональных покрытий на оптических деталях, которая освоена на заводе «Оптик» (г. Лида) в серийном производстве очковых линз (1998-2002 г.) с существенным экономическим эффектом.

### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту**

1. Совокупность экспериментальных результатов по исследованию коллоидно-химических свойств композиционных кремнеземсодержащих зольей, а также установленные закономерности трансформации аморфно-

кремнеземной системы при переходе золь-гель, позволившие выявить условия стабилизации и гелеобразования коллоидных систем новых составов.

2. Физико-химические основы формирования объемных кремнеземсодержащих материалов на этапах созревания, дегидратации, уплотнения, включающие установление зависимостей их свойств от переменных факторов (заливочной среды, длительности созревания геля, скорости потока, температуры и скорости процессов сушки и уплотнения гелей). Моделирование процессов структурообразования и стеклования кремнекислородного каркаса.
3. Реологические особенности фторсодержащих коллоидных систем и механизм фторирования материалов при жидко- и газофазном введении в пористые кремнеземные матрицы галоидсодержащих соединений, что обеспечило разработку конечных этапов получения и обезвоживания особо чистого гель-стекла. Результаты влияния условий проведения процессов дегидроксилирования, уплотнения на концентрацию гидроксил-ионов и образование внутренних дефектов структуры в стеклообразных материалах. Параметры оптимизации режимов золь-гель синтеза кварцевых гель-стекел высокого оптического качества.
4. Научные основы золь-гель синтеза легированных оптических материалов и композитов. Модели «поведения» ионов переходных металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ ) и редкоземельных элементов ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) в силикатной золь-гель матрице, особенности формирования частиц оксидов и металлической меди в объемном материале при различных способах введения добавок в кремнеземные системы.
5. Реологические характеристики пленкообразующих растворов и физико-химические процессы формирования функциональных покрытий на оптических деталях с использованием коллоидных систем, содержащих кремнезем, ионы переходных металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) и прекурсоры стеклообразователей ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_3^{3-}$ ).
6. Новые технологические и аппаратурные схемы золь-гель синтеза и формирования функциональных материалов, включая способы получения сферических порошков, заготовок из особо чистого и легированного оптического кварцевого стекла, светорассеивающего стекла, пеностекла и композиционных материалов.

#### **Личный вклад соискателя**

Содержание диссертации отражает личный вклад автора, который заключается в инициировании исследований по коллоидно-химическим методам синтеза новых функциональных материалов, непосредственном участии в планировании и проведении расчетных, экспериментальных, технологических и метрологических работ, анализе, интерпретации и обобщении данных, выработке направлений использования полученных материалов и изделий.



Диссертация выполнена в Проблемной научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов Учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины» и научно-исследовательской лаборатории технической керамики и силикатов Учреждения образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого». В выборе направления работы, постановке задач исследования и анализе полученных результатов участвовал проф. И.М. Мельниченко, в получении образцов, проведении их исследований участвовали сотрудники ГТУ им. Ф. Скорины: Б.В. Плющ, В.Б. Прокопенко, В.Ю. Золоторенко, М.Н. Капшай, И.Ю. Нерода, Н.Н. Рунцо. В работах по синтезу гель-стекол, тонких пленок и проведении измерений по согласованной схеме принимали участие аспиранты: А.А. Бойко, В.Е. Гайшун, А.А. Алексеенко, Д.В. Демьяненко. В проведении ряда спектрально-люминесцентных и оптических исследований принимал участие д.ф.-м.н. Г.Е. Малашкевич (ИМАФ НАНБ).

Степень участия других соавторов выражается в проведении некоторых исследований под руководством и при участии соискателя, обсуждении полученных результатов, написании совместных публикаций.

#### Апробация результатов диссертации

Результаты работы докладывались на XIII Всесоюзном семинаре «Химия и технология неорганических сорбентов» (г. Минск, 1991); Всесоюзном научно-техническом семинаре «Золь-гель процессы получения неорганических материалов» (г. Пермь, 1991); I, II, III, IV Республиканских научно-технических конференциях «Новые материалы и технологии» (г. Минск, 1994, 1996, 1998; г. Гомель, 2000); VII Международной конференции по структуре нанокристаллических материалов (г. Сардежна, Италия, 1997); Всероссийской научно-технической конференции «Особо чистые материалы для оптики и ИК-техники» (г. Н. Новгород, 1997); Международной конференции «Химия и технология супрамолекулярных соединений» (г. Закопане, 1998); Международной научной конференции «Физика, химия и применение наноструктур» (г. Минск, 1999); Международной конференции «Перспективные материалы'99» (г. Киев, 1999); I и II Российско-белорусском научно-техническом семинаре «Наноструктурные материалы» (г. Минск, 2000; г. Москва, 2002); Международных конференциях по золь-гель материалам (г. Вроцлав – Рокосово, Шкларска Поремба, Польша, 2001, 2003), Международной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства и применение» (г. Киев, 2002), II Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология», (г. Санкт-Петербург – Хилово, 2002), XII Международном семинаре по золь-гель науке и технологии (г. Сидней, Австралия, 2003), II Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (г. Минск, 2003).

### **Опубликованность результатов**

По материалам диссертации опубликовано 84 печатные работы, в том числе 1 монография в соавторстве, 40 статей в научных, научно-технических журналах и сборниках, 19 тезисов докладов, 23 патента, авторских свидетельства, заявки на изобретения. Без соавторов опубликовано 7 работ. Общее число страниц опубликованных материалов – 420.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 5 глав, заключения, списка использованных источников и 9 приложений. Полный объем диссертационной работы составляет 282 страницы, включая 142 рисунка, 40 таблиц и 275 наименований цитируемой литературы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **СИНТЕЗ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Из анализа литературных данных по золь-гель процессам можно сделать заключение, что к настоящему времени достигнуты определенные успехи в разработке процессов золь-гель синтеза функциональных материалов из коллоидных форм кремнезема, а именно – ультрадисперсных порошков, тонких пленок и неорганического волокна.

При получении объемных стеклообразных материалов существует ряд проблем и основной из них является растрескивание формованного кремнегеля 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 технологические этапы синтеза, а физико-химические процессы, протекающие в таких композиционных коллоидно-кремнеземных системах, остаются не разработанными.

Показано, что имеется мало работ, касающихся изучения физико-химических особенностей низкотемпературного формирования функциональных золь-гель покрытий центробежным способом, в том числе на заготовках очковых линз.

Таким образом, в данном исследовании была поставлена цель – разработать физико-химические основы золь-гель синтеза ряда функциональных материалов на базе коллоидных форм кремнезема: формованных ксерогелей, гель-стекло, композитов, тонкопленочных структур, а также разработать технологию их получения в виде объемных заготовок, сферических порошков, окрашенных силикатных покрытий сложного состава.

## МЕТОДОЛОГИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА

Вторая глава посвящена методологии золь-гель синтеза кремнеземсодержащих функциональных материалов и заготовок из них и включает в себя описание нестандартизированного оборудования и химических реактивов для их формирования, а также используемые в работе методы изучения дисперсных систем, пористых, монокристаллических и пленочных структур, методики измерения их характеристик; здесь же указываются используемые приборы.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ «ЗОЛЬ – ГЕЛЬ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО»

С точки зрения физико-химических представлений 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 процесса синтеза объемного материала, разрабатываемая в диссертации, основана на процессе гидролиза тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в кислой среде с последующим диспергированием пирогенного кремнезема (аэросила) и принудительным гелеобразованием (рис. 1).

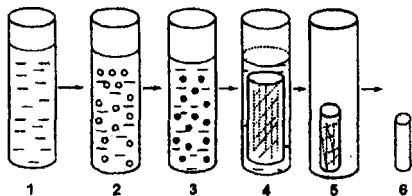


Рис. 1. Основные этапы золь-гель синтеза: 1 – гидролиз ТЭОС; 2 – диспергирование аэросила; 3 – гелеобразование; 4 – созревание и промывка геля; 5 – сушка геля; 6 – термообработка и формирование монолита

Показано, что одним из основополагающих этапов при синтезе объемных функциональных кремнеземсодержащих материалов является процесс формирования золя. В работе были изучены коллоидно-химические и структурно-физические особенности композиционных (смешанных) золеобразных систем, получаемых путем введения в гидролизаты ТЭОС кремнеземных наполнителей, определены их

реологические свойства, установлена зависимость их параметров от природы наполнителя, его концентрации и степени диспергирования.

Были изучены два варианта формирования зольей из алкоксида кремния: 1 – гидролиз ТЭОС и поликонденсация в среде органического растворителя (этанола) в системе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl}$  – «гомогенный» гидролиз; 2 – гидролиз ТЭОС и поликонденсация в водной среде без применения органических растворителей – «гетерогенный» гидролиз. В результате экспериментов были оптимизированы молярные и объемные соотношения компонентов, установлены температурно-временные параметры и технологические режимы процессов гидролиза и поликонденсации (табл. 1).

**Параметры систем и условия проведения процессов гидролиза и поликонденсации**

Разновидность гидролиза	Система	Объем. соотн. комп., мл	Длит. процесса, мин	рН	Температура процесса, °С	
					начальная	конечная
Гомоген. гидролиз	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O-HCl}$	100:350:10 0:10	20	2,5	20	50
Гетероген. гидролиз	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-H}_2\text{O-HCl}$	100:250:10	40	2,5	20	55

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. С использованием седиментационного анализа определено, что для повышения кинетической устойчивости композиционных коллоидных систем требуется их УЗ-активация 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) и повышающая их устойчивость во времени.

Для увеличения однородности коллоидов на наноразмерном уровне были разработаны условия отделения частиц примесей (агломератов аэросила, грита) с использованием центробежной сепарации (ЦБ). Расчетным путем были определены зависимости радиуса осаждаемых частиц от скорости вращения ротора центрифуги, вязкости, плотности дисперсионной среды, а также от 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 подтверждено, что для золя с максимальным размером частиц 100-150 нм, пригодного для получения однородных гелей, оптимальной скоростью вращения ротора является 3000-4000 об/мин и время обработки – 40-60 мин.

Реологические исследования композиционных коллоидов были проведены с использованием динамического вискозиметра Rheotest 2.1 (Германия), а также капиллярного метода измерения вязкости. Были установлены границы агрегативной устойчивости в зависимости от вида наполнителя, его концентрации в золе, переменных факторов (величины рН, времени). Параметры исследованных систем приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Параметры алкоксидных и композиционных золей**

Тип коллоидной системы	Общее содержание SiO <sub>2</sub> в золе, г/100мл	pH	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /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, 1 час	62
аэросил А-175	12,5	3,6 - 4,1	1,05	9,5	44 кГц, 400Вт, 2 часа	Около месяца

Из рассмотрения кривых вязкости композиционных золей (рис. 2) следует, что рост вязкости и их самопроизвольное гелирование отмечается по истечении 3-4 суток хранения, скорее всего, за счет увеличения размеров агрегатов, в то время как для алкоксидных золей за этот период наблюдается незначительное повышение вязкости. Для гидрозолей, сформированных из аэросила в воде, вязкость практически не меняется, они остаются устойчивыми при стоянии в течение месяца.

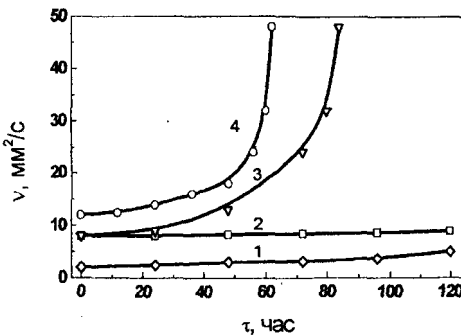


Рис. 2. Кинетические кривые вязкости золей: 1 — золь алкоксидный без аэросила; 2 — золь из аэросила А-300; 3 — золь, смешанный с наполнителем А-175; 4 — золь, смешанный с наполнителем А-300

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 (рис. 3а) — коллоидная система находится в состоянии динамического равновесия «агрегирование — дезагрегирование»,

однако это равновесие со временем сдвигается в сторону формирования более крупных агрегатов. Из рассмотрения реограммы, полученной после выдержки коллоида при комнатной температуре в течение 7 суток (рис. 3б), можно сделать заключение, что система стала более вязкой – в ней начинают формироваться крупные агломераты и микрогели, а вязкость после снятия нагрузки в значительной степени уменьшается.

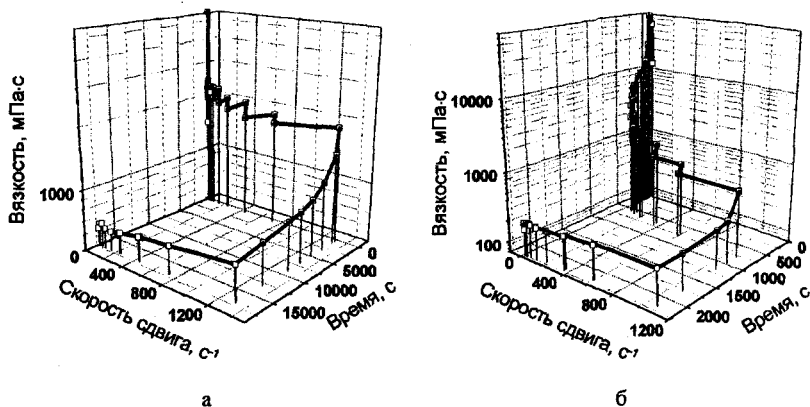


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига и времени: а) смесь гидролизата и аэросила А-300; б) смесь гидролизата и аэросила А-300 через 7 суток старения

Таким образом, очевидно, что наличие в золях активных гидроксильированных частиц  $[\text{SiO}_2]_m \cdot n(\text{OH})$ , получаемых путем гидролиза ТЭОС и конденсации диоксида кремния, приводит к изменению поведения таких композиционных систем и сдвигу их равновесия в сторону большей вероятности образования агломератов за счет высокой реакционной способности силанольных групп, а введение в коллоидную систему групп  $\text{OH}^-$  (раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) приводит к коагуляции гидроксильированных частиц кремнезема за счет нейтрализации потенциалопределяющих ионов  $\text{H}^+$  двойного электрического слоя и ускорению реакции поликонденсации во всем объеме золя и образованию единой структурной сетки, причем скорость коагуляции переменна, а процесс гелеобразования носит сложный характер из-за наличия в системе трех типов кремнеземных частиц. Введение в золь аммиачного раствора (0,25-0,5М) в десятки и сотни раз уменьшает время затвердевания коллоидной системы (рис. 4). При увеличении концентрации аммиачного раствора выше 0,5М происходит флокуляция частиц диоксида кремния в локальных объемах коллоида и формирование белого творожистого осадка.

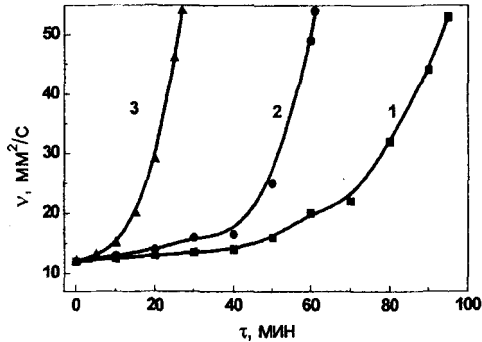


Рис. 4. Кинетические кривые вязкости зольей при добавлении раствора аммиака: 1 – концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 0,05М; 2 – 0,1М; 3 – 0,5М (золь алюкисидный смешанный с А-300)

Механизм формирования объемного геля, по нашим представлениям, разбивается на ряд этапов: этап образования крупных агрегатов, этап формирования микрогелей и этап роста объемного геля с включением всей жидкой фазы (вода, этанол, ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) в состав кремнеземного каркаса. Доля твердой фазы в геле составляет 13-15 % по объему. Предполагается, что процесс гелеобразования композиционно-коллоидной системы осуществляется в основном за счет гидроксированных частиц алкоксидно-производного кремнезема, при затвердевании включающей в свой состав более плотные первичные частицы и агрегаты аэросила и скрепляющей 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 ( $\text{HF}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) и аммиака. Определены факторы, приводящие к разрушению (растрескиванию) или набуханию гелей в процессе созревания (тип и температура заливочной жидкости, концентрация активного компонента в жидкой фазе, скорость потока), а также изучена зависимость величины усадки при выдержке гелей в воде (рис. 5). Установлено, что при созревании в жидкостях происходит дополнительная очистка поровой структуры от органических примесей.

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 (рис. 6).

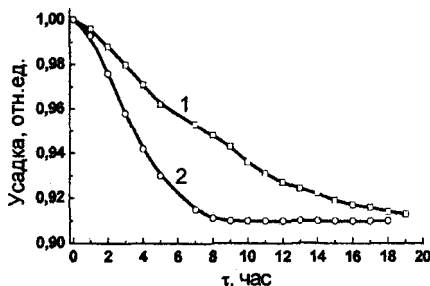


Рис. 5. Зависимость величины усадки при выдержке в воде трубчатого образца геля ( $d_{\text{внеш}} = 28$  мм,  $d_{\text{внутр}} = 18$  мм,  $l_{\text{нач}} = 110$  мм): 1 – стационарная выдержка в воде; 2 – выдержка в ламинарном потоке при скорости 0,2 см/с,  $T = 20$  °С

Расчетным и экспериментальным путем установлено, что в гелях, состоящих из агрегатов аэросила, первичных частиц диоксида кремния и гидроксированных частиц  $\text{SiO}_2$ , прочность кремнеземной структуры повышается за счет процессов поликонденсации и уменьшения пористости, что приводит к возможности увеличения скорости сушки (до 3-7 сут., в отличие от алкоксидных гелей, для которых длительность сушки достигает 20-30 сут. при  $T = 30-60$  °С). Установлены оптимальные диапазоны скоростей потери массы жидкости на первом и втором этапах сушки, при которых не происходит разрушения образца.

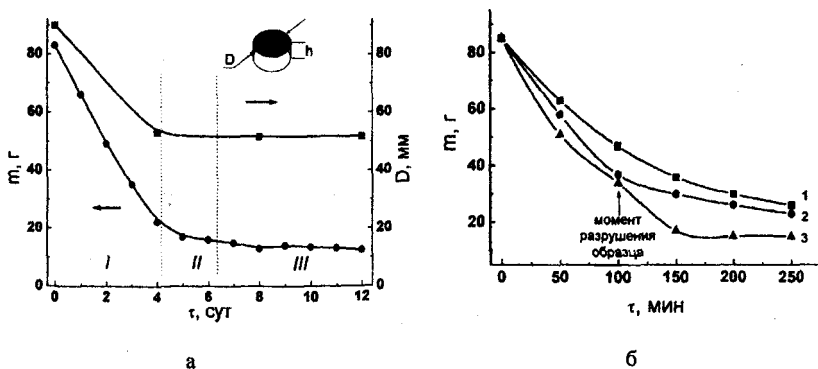


Рис. 6. Кинетика сушки образцов гелей: а – в стационарных условиях ( $T = 20 \pm 2$  °С; отн. вл. 50 %); б – в конвективном потоке: 1 – 60 °С, в контейнере; 2 – 100 °С, в контейнере; 3 – 100 °С, без контейнера ( $D = 80$  мм,  $h = 10$  мм)

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  $60 \pm 5$  °С. Крупногабаритные цилиндрические или трубчатые гели необходимо сушить в термостате ( $T = 30 \pm 1$  °С, влажность 50-60 %) в свободном состоянии в наклонном по-



ложении. Экспериментальные и расчетные данные послужили основой выбора режимов, условий сушки и разработки специальной оснастки, что дало возможность получения ксерогелей разнообразных форм и размеров без трещин и деформаций.

С использованием комплекса физико-химических и структурных методов исследования разработаны научные основы трансформации «ксерогель  $\text{SiO}_2 \rightarrow$  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 (рис. 7).

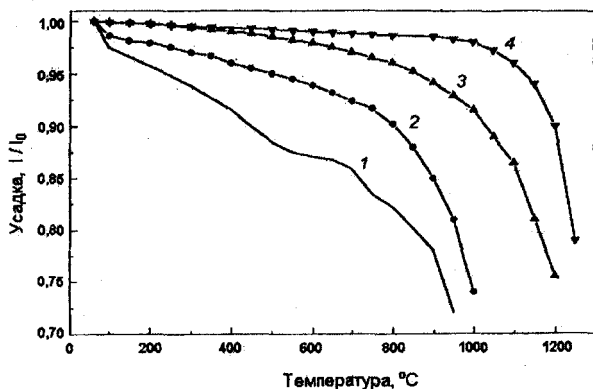
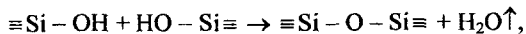


Рис. 7. Зависимость величины линейной усадки от температуры: 1 – алкоксидные ксерогели; 2 – композиционные с соотношением  $[\text{SiO}_2]_{\text{ТЭОС}}/[\text{SiO}_2]_{\text{А-175}} = 4:1$ ; 3 – композиционные с соотношением  $[\text{SiO}_2]_{\text{ТЭОС}}/[\text{SiO}_2]_{\text{А-175}} = 1:1$ ; 4 – аэросильные

Рассчитаны энергии активации процесса уплотнения ксерогелей в диапазоне 60-1200 °С. Предложен механизм процесса консолидации объемного ксерогеля, содержащего группы  $\text{OH}^-$  в количестве 0,1-0,25 мас.%, сформированного из гидроксильированных частиц  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  микронного размера (модель Френкеля).

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, ТГА, АСМ, РЭМ предложена модель коллапсирования полидисперсного геля, установлены оптимальные условия режимов термообработки.

Исследования параметров пористости и удельной поверхности (метод БЭТ) при трансформации ксерогелей, сформированных на основе гидролизата ТЭОС и аэросила А-175 (1:1) в диапазоне от 20 до 1200 °С, показали, что поры имеют переходный характер в диапазоне от 2,5 до 30 нм (рис. 8).

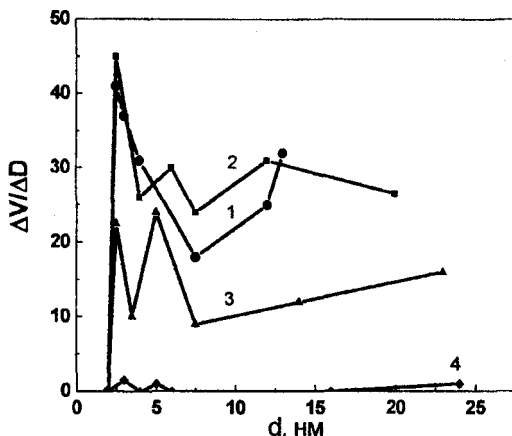


Рис. 8. Кривые распределения пор по размерам для ксерогелей, подвергнутых термообработке на воздухе: 1 – 60 °С; 2 – 600 °С; 3 – 1000 °С; 4 – 1100 °С

В разделе 3.5 диссертации рассматриваются реологические особенности, агрегативная устойчивость, условия структурирования сложных коллоидных систем для нанесения пленок, состоящих из кремнезема, ионов переходных металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) и прекурсоров стеклообразующих оксидов ( $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ). При формировании пленкообразующих растворов (ПОР) методами капиллярной и ротационной вискозиметрии установлено, что при выдержке золь с мольным соотношением ТЭОС/вода > 4 после восьми суток выдержки кинематическая вязкость начинает расти, ПОР загустевает и становится непригодным для нанесения на подложки. После 16 – 20 суток выдержки ПОР превращается в гелеобразную массу, а

введение в гидролизат ТЭОС легирующих солей не приводит к значительному изменению реологических характеристик зелей, однако влияет на скорость созревания и длительность их хранения. Добавление солей  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  в концентрациях выше 10 мас.% совместно с борной кислотой (1,0 мас.%), приводит к повышению вязкости ПОР и уменьшению их стабильности во времени, что подтверждается их кинетическими характеристиками и реограммами созревших зелей и полукolloидных растворов в координатах «скорость сдвига – динамическая вязкость» (рис. 9).

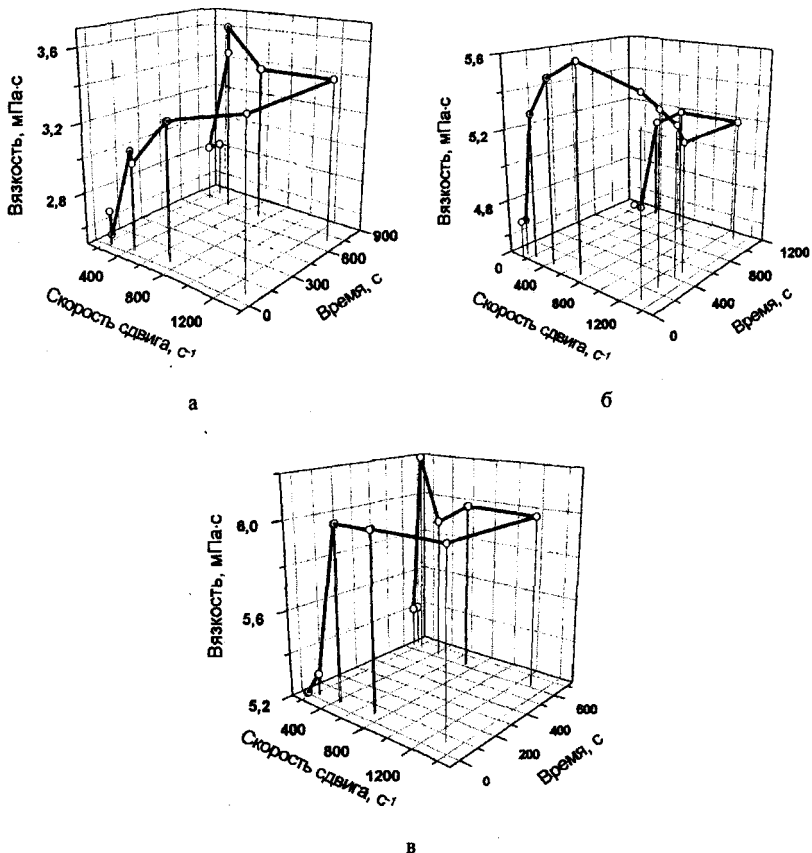


Рис. 9. Реограммы зависимости вязкости зелей ПОР от скорости сдвига и времени: а –  $\text{SiO}_2$ -Б; б –  $\text{SiO}_2$ -Co-Б; в –  $\text{SiO}_2$ -Mn-Б. Время созревания 5 суток

**БИБЛИОТЕКА**  
 Учреждения образования  
 "Гомельский государственный  
 технический университет  
 имени П.О. Сухого" №

Установлено влияние состава и условий нанесения ПОР на свойства покрытий. Найдена корреляция между параметрами коллоидного раствора, скорости вращения детали и временем выдержки ПОР. Определено, что однородные золь-гель пленки толщиной 0,2-0,4 мкм могут быть сформированы при скорости вращения подложки порядка 3000-4500 об/мин и времени вращения 15 с. Неоднородность пленки по толщине на подложках диаметром до 100 мм не превышает  $\pm 5\%$ . Из исследований пленок, подвергшихся термообработке при температурах 20-1000 °С методом ИК-спектроскопии установлено, что структура пленок существенно зависит от температуры отжига – при 400-500 °С удаляется свободная вода и органика, а выше 500 °С формируется аморфная кварцеподобная структура. Рентгеноструктурный анализ показал, что независимо от температуры отжига как чистых, так и легированных пленок, они имеют аморфную структуру.

#### ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ФТОРА НА РЕОЛОГИЮ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В данной главе приведены результаты изучения влияния ионов фтора на реологию и структурообразование композиционных коллоидных систем с использованием ротационной, капиллярной вискозиметрии и методом Вейлера-Ребиндера. В качестве гелеобразователей применяли растворы аммиака,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  и смесь последнего с  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Установлено, что ионы F катализируют процессы полимеризации, вязкость системы резко возрастает в течение 60-100 с, процесс гелеобразования носит необратимый характер, а фтор входит в сетку кремнезема, приводя при последующих термообработках к формированию частично обезвоженных материалов. Для изучения кинетики структурообразования были построены зависимости модуля Юнга от времени, установлены точки начала гелеобразования и значения скоростей упрочнения гелей. Показано, что кинетика процесса гелеобразования композиционных гелей при использовании фторсодержащих соединений носит немонотонный характер, на кривых отмечено несколько перегибов, что связано, скорее всего с тем, что в начальный период рост и агрегирование кластеров частиц диоксида кремния идет относительно медленно (рис. 10а, участок I), в связи с тем, что активные гидроксильированные частицы, разделенные агрегатами аэросила, находятся друг от друга на значительном расстоянии, а на втором участке скорость структурообразования резко возрастает за счет быстрого роста агрегатов и образования микрогелей и формирования объемного геля. Участок III отражает процесс упрочнения сформированного геля и повышения его модуля упругости (рис. 10а). Использование раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  для гелирования данной системы позволило установить отличие в кинетике про-

цесса гелеобразования (рис. 10б) и меньшую катализирующую способность ионов  $\text{OH}^-$  в золе.

Показано также, что при увеличении нагрузки на гель, формируемый с использованием  $\text{NH}_4\text{OH}$ , он разрушается при затвердевании, демонстрируя значительную хрупкость, в то время как его твердость продолжает расти. Для установления влияния величины pH на время гелеобразования композиционных коллоидов были проведены эксперименты по затвердеванию кремнеземной системы, содержащей аэросил А-300 при добавлении аммиачного раствора 0,25М и смеси  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ , которые подтверждают сильное катализирующее влияние ионов фтора на процесс поликонденсации – при увеличении pH до 5,5-6,0 в системе с  $\text{NH}_4\text{OH}$  время полного затвердевания составляет 20-50 мин, в то время как в коллоиде со смесью гелеобразователей резко уменьшается до 1-2 мин.

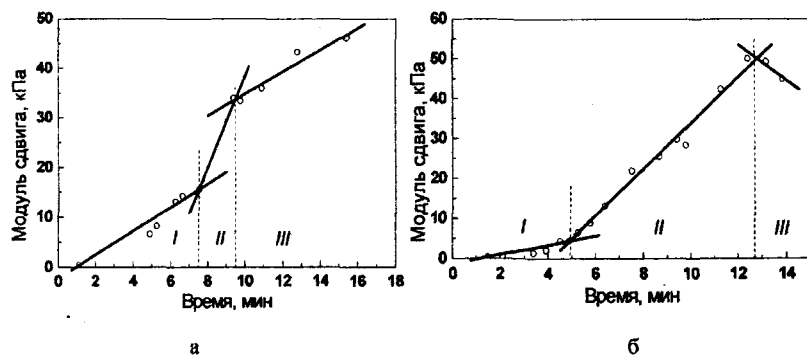
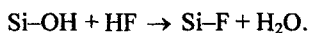
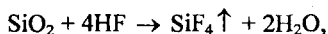


Рис. 10. Кинетика структурообразования системы  $\text{SiO}_2$  – аэросил А-380 при добавлении: а –  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (1 мас.%); б –  $0,25\text{M NH}_4\text{OH}$  ( $1\text{Si-OH}^-$ )

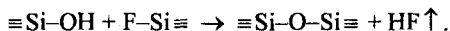
Экспериментальные исследования процессов фторирования стабилизированных ксерогелей из жидкой фазы с использованием водных и органических растворов  $\text{HF}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  позволили определить условия и оптимизировать режимы формирования объемных фторсодержащих кремнегелей как исходных заготовок для получения частично обезвоженного и «сухого» стекла. Разработанные методики статической и динамической пропитки гелей ацетоновыми растворами фторсодержащих соединений позволили получать образцы с содержанием гидроксильных групп  $3,0-7,0 \cdot 10^{-3}$  мас. %. На основе данных ИК-спектроскопии, РЭМ и изучения параметров пористости предложен механизм фторирования гелей при их трансформации в процессе термообработки, подразумевающий поэтапное замещение силанольных групп  $\text{Si-OH}$ , располагающихся на стенках кремнекислородного каркаса после нагрева до  $600-700^\circ\text{C}$  на группы  $\text{Si-F}$  по реакции:



В то же самое время HF активно взаимодействует со структурой геля:



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



Исследования процессов газофазного фторирования из смеси  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3/\text{O}_2$  и из продуктов термоллиза фторопласта Ф-4 показали, что образующиеся в результате пиролитического окисления хлорсодержащие 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 уплотняли при 1300 °С в токе гелия без их извлечения из реактора. Было установлено, что наибольшее влияние на содержание ОН-групп в гель-стекле, на качество и оптические свойства образцов оказывают температура дегидроксилирования, время и скорость газового потока. Было выявлено три температурно-временных области в зависимости от режимов обработки и на этой основе разработана модель процесса дегидроксилирования, которая позволила оптимизировать параметры газофазного фторирования, в результате чего получены стекла, содержащие  $1,0-3,5 \cdot 10^{-4}$  мас.% ОН<sup>-</sup> 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, причем 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 ( $3600-3800 \text{ см}^{-1}$ ) значительно отличаются, демонстрируя их уменьшение для фторированных гелей, а фтор находится в связанном состоянии на поверхности пор, на что указывает изменение структуры полосы  $960-980 \text{ см}^{-1}$  (наложение пика  $935 \text{ см}^{-1}$ , 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 про-

дуктах разложения фторопласта, указывает на значительно большую активность последних по отношению к кремнекислородному каркасу, уменьшающих значение удельной поверхности пор до 4,0-5,0 м<sup>2</sup>/г.

С целью установления влияния ионов фтора на процессы гидролиза была исследована система  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{Et}(\text{iPr}) - \text{NH}_4\text{F} - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ . Показано, что наличие в системе ионов фтора способствует процессу гидролиза и поликонденсации, в результате чего с большой скоростью в системе формируются сферические кремнеземсодержащие частицы. Введение ионов фтора, кроме того, уменьшает вспенивание микропорошков при дальнейшей термической обработке, за счет замещения ими ионов гидроксила и снижения их концентрации. Аммиак, образующийся при частичном гидролизе  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  (ГМТА), также способствует гидролизу ТЭОС, а негидролизованные молекулы ГМТА, по-видимому, образуют стерический барьер и препятствуют соединению частиц  $\text{SiO}_2$  в твердую гелеобразную структуру.

На основании изучения физико-химических процессов, протекающих в коллоидно-кремнеземсодержащей системе с добавлением фторосодержащих соединений, была разработана лабораторная схема синтеза оптических материалов, легированных фтором, позволяющая получать особо чистое кварцевое стекло с процентным содержанием основных примесей на уровне  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  мас. %, фтора – 0,45 мас. %, хлора –  $1,7 \cdot 10^{-3}$  мас. %.

При исследовании влияния  $\gamma$ -облучения (доза –  $2,44 \cdot 10^5$  Гр,  $\tau = 24$  ч) фторированного гель-стекла на содержание внутренних дефектов, на их оптические и люминесцентные свойства установлено, что наибольшей радиационно-оптической устойчивостью обладают материалы, прошедшие стадии газового дегидроксидирования, спекания в атмосфере гелия и высокотемпературного отжига ( $1300$ - $1450$  °С на воздухе). Из изучения оптических и люминесцентных характеристик облученных стекол, а также на основе рассмотрения спектров ЭПР выявлено, что преимущественные структурные дефекты в них – это  $E'$ -центры, основой которых являются трехкоординированные атомы кремния ( $\equiv \text{Si}^+$ ) и немостиковые атомы кислорода ( $\equiv \text{Si}-\text{O}^+$ ) в каркасе золь-гель матрицы  $\text{SiO}_2$ .

Анализ оптических спектров синтезированных гель-стекол в сравнении с серийными КУ-2 и КВ показал (рис. 11), что стекла, сформированные с использованием аэросилов А-175 и А-300, имеют оптическое пропускание на уровне значений для плавленых кварцевых стекол, получаемых из природной крупки горного хрусталя. Образцы, синтезированные с использованием аэросила Т30 и газового дегидроксидирования, по уровню пропускания значительно превосходят серийные кварцевые стекла, что связано с их повышенной чистотой и степенью «обезвоживания». Кривые пропускания полученных стекол в ИК-области приведены на рис. 12. Для образцов необезвоженного стекла характерна широкая полоса поглощения в области  $3600$ - $3800$  см<sup>-1</sup>, что соответствует concentra-

ции ОН-групп  $\sim 0,25$  мас.%, для материалов, фторированных из жидкой фазы –  $3,0-7,0 \cdot 10^{-3}$  мас.%, а после введения фтора газофазным методом –  $1,0-3,0 \cdot 10^{-4}$  мас.%

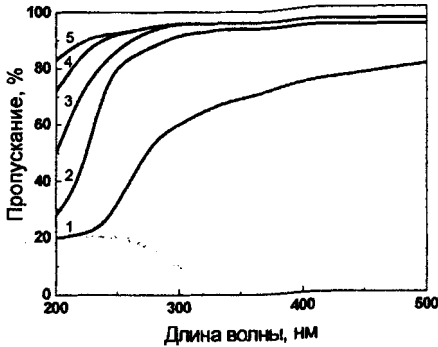


Рис. 11. Спектры пропускания кварцевых гель-стекло в сравнении с серийными: 1 – гель-стекло (А-175); 2 – стекло КВ; 3 – гель-стекло (А-300, частичное обезвоживание); 4 – стекло КУ-2; 5 – оптическое гель-стекло (Т30, газовое дегидроксилирование)

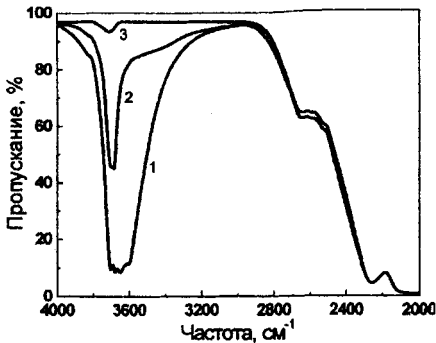


Рис. 12. Спектр пропускания в ИК-области гель-стекла для серий образцов: 1 –  $[\text{OH}] \approx 0,25$  мас.%; 2 –  $[\text{OH}] \approx 7,0 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $[\text{OH}] \approx 1,0-3,0 \cdot 10^{-4}$

Экспериментальным путем установлено, что показатель преломления гель-стекла  $n_D$  монотонно уменьшается от 1,4581 до 1,4520 с увеличением концентрации фтора в образцах от 0,05 до 0,45 мас.%, а спекание на воздухе или в атмосфере гелия без предварительного фторирования на показатель преломления не влияет.

По физико-механическим характеристикам гель-стекла соответствуют стеклам марок КУ-2 и КУ-1, а по теплофизическим и химическим свойствам – ГОСТ 15130-86. «Стекло кварцевое оптическое». Параметры необезвоженных (серия 1) и дегидроксилированных гель-стекло (серия 2) приведены в табл. 3.



Таблица 3

**Физико-химические, теплофизические и физико-механические свойства гель-стекол**

Параметр	Единица измерения	Средние значения для образцов серии 1	Средние значения для образцов серии 2
Плотность стекла, $\rho$	г/см <sup>3</sup>	2,18	2,21
Коэффициент линейного термического расширения, КЛТР	град. <sup>-1</sup> , $\times 10^{-7}$	5,7	5,0
Модуль Юнга, E	Н/м <sup>2</sup> , $\times 10^{10}$	6,97	7,3
Модуль сдвига, G	Н/м <sup>2</sup> , $\times 10^{10}$	3,06	3,15
Теплопроводность, $\lambda_T$	Вт/м <sup>0</sup> С	0,69	0,70
Температуропроводность, $\alpha$	м <sup>2</sup> /с, $\times 10^{17}$	2,45	2,48
Теплоемкость, C	Дж/кг <sup>0</sup> С	132,5	129,8
Предел прочности на изгиб, $\sigma_{изг}$	МПа	35,5	41,2
Микротвердость	МПа	7800	8780
Температура размягчения	°С	1200 $\pm$ 5	1350 $\pm$ 5
Стойкость к термоудару, $\Delta T/\text{раз}$	°С/раз	800 $\rightarrow$ 20/9,5	800 $\rightarrow$ 20/9,5

Из рассмотрения спектров люминесценции фторсодержащих стекол можно сделать заключение о присутствии в их структуре кислородно-дефицитных центров типа  $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$  и  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ , которые характеризуются максимумами люминесценции при 280 и 450 нм, и небольшого количества подобных центров, модифицированных атомами галогена, люминесценция которых лежит в области 390 нм. Значительное ослабление первых полос для отожженных на воздухе образцов позволяет предположить реакцию самоокисления таких стекол в результате разрыва связей между гидроксильными, что коррелирует с уменьшением полосы при 3700 см<sup>-1</sup> (рис. 12). Изучение влияния параметров процессов спекания и отжига стеклообразных материалов в различных газовых атмосферах на концентрацию гидроксильных и содержание внутренних дефектов оптико-спектральными методами показало, что уплотнение ксерогелей в кислороде ведет к значительному увеличению УФ-светопропускания в области 200-250 нм, скорее всего, в результате снижения концентрации кислородно-дефицитных центров  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ , реализующихся в объеме агрегатов аэросила и на границах их раздела с гидроксильрованными частицами диоксида кремния путем «залечивания» таких дефектов. Уплотнение в атмосфере He из-за высокой диффузии его в кварцевом стекле ведет, по-видимому, к разрыву дефектных связей в центрах  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  и  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  и далее – к восстановлению структуры кремнекислородного каркаса на стадии зарастания пор.

## ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

На базе изучения коллоидно-химических свойств композиционных кремнеземсодержащих систем и исследования физико-химических процессов, проходящих при трансформации «золь – гель – твердое тело», разработаны новые варианты технологии получения функциональных материалов, обеспечивающие возможность синтеза кварцевого гель-стекла с содержанием ионов гидроксидов от 0,0002 до 1,25 мас.% и показателем преломления  $n_D = 1,4507-1,4570$  в зависимости от технологических режимов.

В результате оптимизации технологических условий и исследования этапов модифицированного золь-гель процесса была разработана структурная схема процесса получения технического кварцевого стекла, позволяющая получать объемно-формованные материалы с высокой эффективностью и воспроизводимостью. В соответствии с этой схемой были изготовлены экспериментальные образцы пластин кварцевого стекла размером  $160 \times 160 \times 6$  мм<sup>3</sup>, блоки толщиной до 20 мм, диски диаметром до 60 мм, заготовки конденсорных термостойких линз диаметром до 60 мм, трубки сложных профилей. Разработанный способ синтеза лег в основу опытно-промышленной технологии производства заготовок из кварцевого гель-стекла. Заготовки оптических элементов могут быть получены заданной формы и размеров с минимальной механической обработкой, что значительно уменьшает затраты производства на создание оптической элементной базы.

Стержневые заготовки из кварцевого стекла высокой степени чистоты формируют аналогичным образом, за исключением того, что сушку гелей осуществляют в подвешенном состоянии на резиновых растяжках, а для удаления остаточных ионов гидроксидов и микропор применяют операции фторирования в смеси фреон/кислород, спекание в атмосфере гелия и отжиг при температуре 1350 °С в воздушной среде. Реализованный вариант технологии получения обезвоженного кварцевого стекла позволяет получать материалы, которые обладают высокой лучевой и радиационной стойкостью (значения показателя поглощения  $k < 0,4$  см<sup>-1</sup>, при  $\lambda = 200$  нм, лучевой прочностью – 300 МВт/см<sup>2</sup> для излучения с  $\lambda = 1,065$  мкм), что соответствует характеристикам «безводного» стекла марок КУВИ и КС-4В. Разработанный в диссертации способ формирования трубчатых и стержневых заготовок был положен в основу технологии производства, являющейся энерго- и ресурсосберегающей, позволяющей значительно снизить себестоимость продукции за счет упрощения процесса получения термостойких стекол, снижения температуры их синтеза на 500-800 °С относительно традиционных методов варки, использования полимерных литевых форм. Аппаратурная схема производства оптических заготовок приведена на рис. 13.

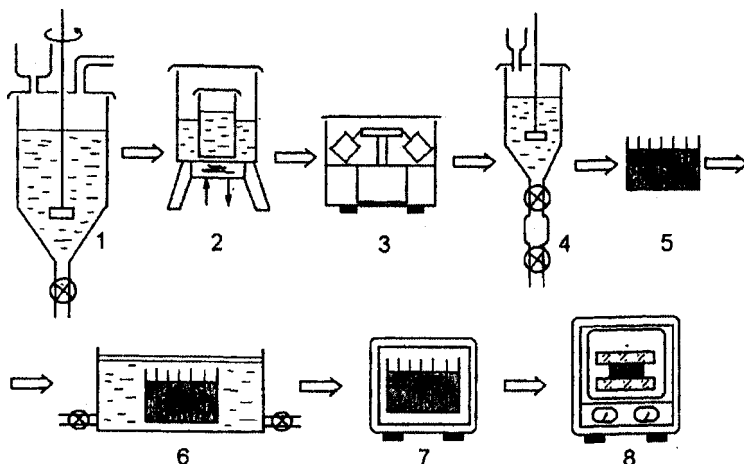


Рис. 13. Аппаратурная схема опытного производства заготовок по золь-гель технологии: 1 – аппарат для проведения гидролиза и диспергирования аэросила; 2 – УЗ-ванна; 3 – центрифуга; 4 – аппарат для приготовления коллоида; 5 – литьевые формы; 6 – промывочная ванна; 7 – сушильный шкаф; 8 – печь для термообработки

Для получения светорассеивающего кварцевого стекла была разработана технология получения гранулированного стеклообразного кремнезема (крупки) с последующим формованием блоков кварцевого гель-стекла методом газопламенного наплава. Установлено, что структура такого стекла состоит из пространственно-упорядоченных оптических неоднородностей, создаваемых неравномерным легированием зерен порошка фтором.

При разработке технологических процессов получения кварцевых 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 ( $600-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). 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. Поверхность пор в таком случае становится гидрофобной, а легирование осуществляется растворами солей в безводных органических растворителях (этанол, ацетон). Общая схема технологии получения гидроксиллированных и «обезвоженных» легированных стекломатериалов приведена на рис. 14.

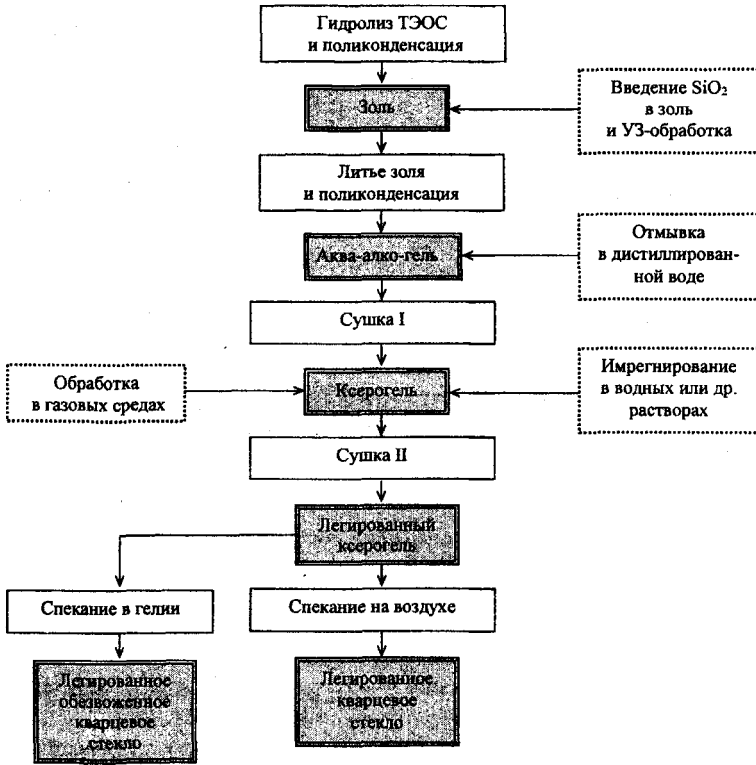


Рис. 14. Технологическая схема синтеза гидроксильрованных и обезвоженных легированных стекломатериалов (при введении примесей в поры чистого ксерогеля)

В соответствии с разработанной технологией были получены гидроксильрованные и «обезвоженные» кварцевые гель-стекла, легированные ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$  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 нанокомпозиты.

Кварцевые гель-стекла, легированные ионами кобальта, сформированные на воздухе, содержат легирующую примесь в состоянии  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ , а при обработке их в водороде происходит восстановление ионов до  $\text{Co}^{2+}$ . При введении кобальта из растворов в частично обезвоженные матрицы ксерогелей и при термообработке полученных структур до температуры спекания  $1200^\circ\text{C}$  на воздухе формируется светорассеивающий композит.

Легированное ионами меди кварцевое гель-стекло, полученное путем введения в золь 0,5 мас. %  $\text{CuCl}_2$  и спеченное в воздушной среде, имеет желто-коричневый цвет, обусловленный присутствием ионов  $\text{Cu}^+$ , и обладает люминесценцией в видимой области спектра ( $\lambda_{\text{max}}$  при 550 нм,  $\lambda_{\text{возб}} = 300$  нм); в то время как при обработке в водороде в матрице гель-стекла формируются сферические наночастицы металлической меди ( $\text{Cu}^0$ ) с размерами 10–45 нм, придающие стеклу рубиновую окраску.

Показана возможность введения в кварцевые гель-стекла ионов церия  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  в необходимых соотношениях и требуемых концентрациях в зависимости от способа легирования и дополнительной обработки ксерогелей в различных газовых средах (вакууме, на воздухе, в водороде). В отличие от других оксидов РЗЭ, ионы церия могут входить в матрицу гель-стекла вплоть до концентраций  $\sim 5$  мас.% без явлений фазового разделения. Установлено, что  $\text{Ce}^{3+}$ -содержащие кварцевые гель-стекла обеспечивают  $k = 50\text{--}150 \text{ см}^{-1}$  при  $\lambda = 340$  нм и квантовый выход люминесценции в спектральной области 380–450 нм более 50 %. Разработана также технология синтеза кварцевых гель-стекол, легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и солегированных ионами  $\text{Al}^{3+}$ , обладающих улучшенными люминесцентными и усилительными свойствами.

На основе исследований физико-химических и структурных свойств коллоидных систем и введения в них в качестве наполнителей микропорошков графита, кремния, сульфида цинка разработана технология получения электропроводных, люминесцентных, полупроводящих материалов, состоящих из матрицы диоксида кремния и аморфных или кристаллических частиц (C, Si, ZnS). Композиционные материалы на основе матрицы диоксида кремния и коллоидного графита для электронагревательных элементов изготавливаются в форме пластин, стержней, трубок в зависимости от назначения методом жидкого формования из коллоида и состоят из 15–30 мас.% графита и 85–70 мас.%  $\text{SiO}_2$ . Прочность на изгиб полученного композита – около 30 МПа, удельное сопротивление варьируется в пределах 0,5–50 Ом·см, плотность от 1,7 до 1,9 г/см<sup>3</sup>, термостойкость в вакууме и инертной атмосфере – 1250 °С, на воздухе 500–550 °С.

Для получения высококремнеземистого пеностекла золь-гель процесс был модифицирован в части введения в золь катионов щелочного металла, способствующих вспениванию гелевой массы. В качестве гелеобразователя и пенообразующего раствора использованы растворы натриевого или калиевого жидкого стекла, имеющие pH = 11–12. Разработаны варианты синтеза пеностекла в форме блоков заданной формы, а также сферических легковесных гранул. Высококремнеземистое пеностекло характеризуется следующими параметрами: малой теплопроводностью (0,1–0,3 ккал/час·К), низким КЛТР (0,7–1,0·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>), высокой термостойкостью (1000 °С) и нулевым водопоглощением.

В результате изучения коллоидно-химических свойств пленкообразующих растворов (ПОР) и особенностей формирования тонкопленочных структур, синтезируемых на основе систем сложного состава, одновременно содержащих кремнеземсодержащую фазу, ионы переходных металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) и прекурсоры стеклообразующих оксидов ( $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) разработана низкотемпературная технология нанесения однородных свето-защитных пленок и покрытий специального назначения с требуемыми оптическими и физико-механическими характеристиками. В качестве источников красящих примесей применяли нитраты:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , которые вводили в золь после его созревания. Введение в ПОР до 20 мас.% нитрата кобальта приводит к образованию пленок серо-голубого цвета, а введение ионов бора придает покрытиям оливковый оттенок. Добавление до 20 мас.% нитрата марганца позволило получить покрытие, характеризующееся светоослаблением в видимой области до 50 % имеющем интенсивную коричневую окраску. Введение в ПОР до 30 мас.%  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  приводит к формированию пленок от золотистого до оранжево-красного оттенка.

Рассмотрены также области применения функциональных кремнезем-содержащих материалов: чистых и легированных кварцевых геле-стекел, микро- и нанокомпозитов, тонкопленочных покрытий. В соответствии с разработанной технологией и аппаратурной схемой процесса золь-гель синтеза получен ряд новых типов цветных оптических фильтров из термостойкого кварцевого стекла.

Порошкообразные материалы, получаемые по модифицированному золь-гель процессу в форме сферических и квазисферических гранул (крупки), были использованы в качестве сырья для производства синтетического особо чистого и легированного кварцевого стекла методами вакуумного переплава и газопламенного наплава, а также в качестве абразивов специального назначения.

Высокостабильная суспензия на основе ультрадисперсного диоксида кремния прошла производственные испытания и используется на РУП «Завод «Камертон» (г. Пинск) в качестве абразива для суперфинишной обработки пластин монокристаллического кремния.

Разработана технологическая документация на процессы производства оптического геле-стекла, ультрадисперсных порошков диоксида кремния и тонкопленочных покрытий и передана на предприятия (завод «Ритм-Керам», г. Речица; завод «Оптик», г. Лида).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе обобщены результаты комплексного исследования коллоидно-химических свойств и закономерностей формирования большого круга кремнеземсодержащих ультрадисперсных систем, а также

разработаны научные основы новых технологий получения функциональных материалов в объемном, порошкообразном и тонкопленочном виде.

На основе выполненных исследований сделаны следующие выводы:

1. Разработаны коллоидно-химические основы формирования композиционных кремнеземсодержащих систем с учетом структурных и физико-химических свойств составляющих их компонентов, включающие исследование реологических параметров исходных золь и композиционных коллоидов (вязкости, агрегативной устойчивости) при варьировании типов и концентрации наполнителей (пирогенных кремнезёмов), степени дезагрегирования с целью оптимизации их состава и условий стабилизации, имея в виду установление границ седиментационной и агрегативной устойчивости и их пригодности в качестве базовых систем для золь-гель синтеза функциональных материалов [1, 31, 77, 84].

2. Определены основные закономерности эффективного управления процессом гелеобразования и структурой формируемого кремнекислородного каркаса с использованием установленных зависимостей процесса объемного затвердевания от типов и концентрации гелеобразователей, способа их введения в коллоиды, что позволило внести существенный вклад в развитие представлений о механизме агрегирования частиц диоксида кремния различной природы и размеров и разработать условия управляемого формирования трехмерных однородных гелей заданной формы и размеров [1, 2, 20, 27, 46, 84].

3. Впервые осуществлен системный подход к интерпретации физико-химических процессов, протекающих на стадиях созревания, дегидратации, дегидроксилирования и уплотнения объемных гелей. Установлены условия созревания гелей при стационарном и динамическом режимах обработки, на основе зависимостей величин линейной и объемной усадки образцов от продолжительности выдержки в различных заливочных средах: интермицеллярной жидкости, дистиллированной воде, растворах кислот ( $\text{HF}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) и аммиака, от концентрации активного компонента и скорости потока, что позволило определить факторы, приводящие к разрушению или набуханию гелей в процессе созревания, а также способы удаления примесей из порового пространства.

Разработан механизм и условия дегидратации «влажных» гелей с учетом капиллярных сил, параметров пористости, найденных зависимостей скорости сушки от температуры потока, размеров и формы образцов, что легло в основу разработки режимов воспроизводимого формирования крупноразмерных ксерогелей без трещин и деформаций [1, 9, 25, 33, 44, 49, 59].

С использованием комплекса физико-химических и структурных методов исследования (ДТА, ТГА, РЭМ, АСМ, ИК-, КР-спектроскопии) разработаны научные основы трансформации «ксерогель – монолит» при нагреве в температурном интервале от 60 до 1250 °С. Расчетно-графическим путем определены энергии активации процесса уплотнения ксерогелей для

различных соотношений ингредиентов, позволившие установить вероятный механизм стеклования, включающий реакцию поликонденсации структурных единиц кремнекислородного каркаса и вязкое течение наноразмерных частиц диоксида кремния. На основе этого были разработаны оптимальные составы ксерогелей, технологические режимы стеклования и определены газовые среды для формирования малодефектных гель-стекол [1, 4, 68, 84].

4. Определены реологические и физико-механические параметры (вязкость, модуль сдвига при гелеобразовании, время начала и скорость гелеобразования) композиционных коллоидных систем в зависимости от типа и концентрации вводимых в них фторсодержащих соединений в сравнении со стандартными гелеобразователями, что позволило установить катализирующий характер ионов фтора в механизме структурообразования и разработать модель агрегирования частиц кремнезема в коллоидных системах содержащих ионы фтора. Показана определяющая роль фтора в процессах дегидроксилирования ксерогелей при жидкофазном и газофазном методах фторирования, что дало возможность получения гидрофобных, пористых объемных матриц диоксида кремния.

Впервые показаны пути управления свойствами легированных стеклообразных оптических материалов путем изменения природы, химического состава и концентрации импрегнирующего раствора ( $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ) при жидкофазном дегидроксилировании, а также при использовании различных вариантов газофазного фторирования. Разработана модель замещения ионов гидроксила на поверхности пор ионами фтора и возможный механизм их внедрения в структуру гель-стекла, что позволило получить образцы особо чистого гель-стекла с пониженным содержанием ионов  $\text{OH}^-$  (около  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ) и повышенной радиационной стойкостью [1, 3, 7, 14, 20, 28, 32, 38, 70, 73].

5. Предложены новые варианты золь-гель синтеза оптических материалов (гидроксилированных и обезвоженных кварцевых гель-стекол) на базе композиционных коллоидов в форме «рациональных» заготовок оптических элементов (линзы, окна, подложки) заданной формы и размеров, позволяющие получать термостойкие стекла на  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  ниже, чем в стандартных методах варки, а также особо чистых заготовок трубчатой и стержневой форм для волоконной оптики [1, 3, 8, 20, 53, 55, 59, 66, 82].

6. Разработаны физико-химические основы создания цветных, УФ-светозащитных стеклообразных материалов, активированных ионами переходных металлов, при введении прекурсоров легирующих элементов в золь или методом пропитки пористых заготовок, с учетом оптимизации термохимических реакций, протекающих в объеме пористой заготовки и позволившие разработать технологии получения новых типов термостойких гель-стекол и нанокompозитов, содержащих ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$  и наночастицы  $\text{Cu}^0$  [1, 10, 12, 16, 19, 21, 23, 24, 27, 29, 60, 75].



Впервые предложена и реализована идея использования пирогенных кремнеземов в качестве подложки наноразмерных частиц оксидов хрома и меди и принцип управления концентрацией и размером наночастиц в формируемом стекломатериале.

Разработаны составы кварцевых гель-стекел, активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и содержащие сложные примесные центры, а также технология их синтеза, что позволило создать новые УФ-поглощающие, люминесцентные, светотрансформирующие и усилительные оптические материалы, которые невозможно получить традиционными методами стекловарения.

Разработана технология получения композиционных материалов, состоящих из матрицы диоксида кремния и аморфных или кристаллических частиц (C, Si, ZnS), а также высококремнеземистого пеностекла с малой теплопроводностью (0,1-0,3 ккал/час·К), низким КЛТР ( $0,7-1,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), высокой термостойкостью (1000 °С) и нулевым водопоглощением [1, 2, 6, 11, 17, 22, 36, 40, 41, 43, 61-63, 67, 72, 74].

7. В результате изучения реологических характеристик, агрегативной устойчивости, условий структурирования сложных коллоидных систем для нанесения пленок, состоящих из кремнезема, ионов переходных металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) и прекурсоров стеклообразующих оксидов ( $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), и проведенной корреляции параметров пленкообразующих растворов (соотношения исходных компонентов, концентрации солей и кислот, длительности выдержки) с оптическими свойствами осаждаемых пленок, разработана низкотемпературная технология получения светозащитных и специальных покрытий на заготовках очковых линз с требуемыми оптическими и физико-механическими характеристиками [13, 18, 45, 47, 48, 50, 69, 71].

8. Полученные в диссертации экспериментальные данные положены в основу создания принципиально новых составов функциональных материалов (гель-стекел, композитов, сферических порошков, пленкообразующих растворов, светозащитных покрытий), а также способов их производства защищены 23 патентами, авторскими свидетельствами и опубликованными заявками на изобретения.

Оптические фильтры состава  $\text{SiO}_2:\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2:\text{CeO}_2:\text{Cu}_2\text{O}$  с резким краем полосы поглощения в видимой коротковолновой и УФ-области спектра, изготовленные в форме пластин и трубок, внедрены в составе квантронов твердотельных лазеров, разработанных в ЦКБ «Теленг» БелОМО [1, 26, 57, 58, 61, 74].

Разработана технологическая документация на процесс производства оптического гель-стекла, ультрадисперсных порошков диоксида кремния, а также Технические условия (ТУ СТП ДХЭ 1-95 «Стекло кварцевое оптическое гелевое»), выпущены опытные партии заготовок из чистого гель-стекла, а также ультрадисперсного порошка диоксида кремния [1, 5, 37, 39, 53-56, 69, 80, 83].

Высокостабильная суспензия, разработанная на основе ультрадисперсного порошка диоксида кремния, используется на РУП «Завод «Камертон» (г. Пинск) для суперфинишной полировки полупроводниковых пластин кремния [34, 42, 52, 77].

Опытно-промышленная технология формирования тонкопленочных функциональных покрытий на оптических деталях освоена на заводе «Оптик» (г. Лида) в серийном производстве очковых линз [47, 48-50].

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Этот раздел состоит из 9 приложений: актов внедрения, передачи технологической документации, организации производства и выпуска опытных партий изделий.

### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

#### *Монография*

1. **Подденежный Е.Н.**, Бойко А.А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. – Гомель: Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого», 2002. – 210 с.

#### *Статьи*

2. 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 //Весті АНБ. Сер. хім. навук. – 1994. – № 4. – С. 101-104.
3. **Подденежный Е.Н.**, Мельниченко И.М., Плющ Б.В., Капшай М.Н., Рунцо Н.Н. Высокочистое фторсодержащее кварцевое стекло, получаемое золь-гель методом //Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 12. – С. 1525-1530.
4. **Подденежный Е.Н.**, Плющ Б.В., Бойко А.А., Воропай Е.С., Демещенок А.Н., Бойко В.А. Синтез объемно-формованных гелей и заготовок кварцевого стекла в модифицированном золь-гель процессе //Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. – 2001. – № 2. – С. 59-68.
5. Бойко А.А., **Подденежный Е.Н.**, Мельниченко И.М., Гайшун В.Е., Тюленкова О.И., Дубровский В.С. Новые кварцевые стекла для цветных термостойких оптических фильтров //Перспективные материалы. – 1995. – № 6. – С. 52-56.
6. 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. Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol. 188. – P. 107-117.
7. **Подденежный Е.Н.**, Мельниченко И.М., Плющ Б.В., Нерода И.Ю., Малашкевич Г.Е. Влияние атмосферы спекания и отжига кварцевых гелей.

- стекло на концентрацию их кислородно-дефицитных центров и ионов гидроксидов //Перспективные материалы. – 1996. – № 5. – С. 41-44.
8. **Подденежный Е.Н.**, Мельниченко И.М., Купреев М.П. Кварцевое стекло, полученное с использованием золь-гель процесса //Золь-гель процессы получения неорганических материалов: Сб. науч. тр. УрО РАН, ИТХ. Екатеринбург, 1996. – С. 51-53.
  9. **Подденежный Е.Н.**, Плющ Б.В., Бойко А.А. Созревание объемно-формованных гелей при синтезе кварцевого стекла золь-гель методом //Вестні НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – № 4. – С. 10-14.
  10. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Melnichenko I.M., **Poddenezhny E.N.**, Alexeenko A.A., Yumashev K.Y. Formation of ultrafine particles of copper and copper sulfide in silica films and glasses prepared by sol-gel technique //J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – Vol. 232-234. – P. 162-168.
  11. Malashkevich G.E., **Poddenezhny E.N.**, Melnichenko I.M., Gaishun V.E., Semchenko A.V., Marushevski K., Strek W. Influence of freon heat treatment on optical properties of Er-doped silica gel-glasses //Acta Physica Polonica A. – 1996. – Vol. 90, № 2. – P. 419-421.
  12. **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.
  13. Прокопенко В.Б., **Подденежный Е.Н.**, Гайшун В.Е., Бойко А.А., Семченко А.В., Мельниченко И.М. Формирование легированных силикатных пленочных и монокристаллических структур с использованием золь-гель технологии //Физика и технология тонкопленочных материалов: Сб. науч. статей /Под ред. А.В. Рогачева. – Гомель: БГТУ. – 1996. – С. 90-103.
  14. **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. – Vol. 20, № 2. – P. 53-62.
  15. Капшай М.Н., Плющ Б.В., **Подденежный Е.Н.**, Рунцо Н.Н., Мельниченко И.М. Высокочистое кварцевое стекло, получаемое золь-гель методом, для приоритетных отраслей промышленности Беларуси //Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химическом комплексе: Сб. материалов Межд. науч.-техн. конф., 27-28 окт. 1997. БГТУ. – Минск, 1997 – С. 72-74.
  16. Потоцкий И.В., **Подденежный Е.Н.** Моделирование композиционных низкоразмерных структур, получаемых золь-гель методом //Физические основы получения, диагностики, функционирования и применения низкоразмерных элементов и систем: Материалы отч. конф. /Под ред. В.Ф. Стельмаха и А.К. Федотова. – Минск, 1997. – С. 13-15.
  17. **Подденежный Е.Н.**, Бойко А.А., Кравченко И.П., Мельниченко И.М. Получение и свойства церий-содержащего гелевого кварцевого стекла //Перспективные материалы. – 1998. – № 1. – С. 60-66.

18. Малашкевич Г.Е., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Прокопенко В.Б., Демьяненко Д.В. Спектрально-люминесцентные и прочностные свойства родамин 6Ж-содержащих кремнеземных гелепленок //Физика твердого тела – 1998. – Т. 40, № 3. – С. 466-471.
19. Malashkevich G.E., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., 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. – Vol. 54. – P. 1751-1753.
20. 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.
21. Подденежный Е.Н., Прокопенко В.Б., Алексеенко А.А. Синтез и исследование параметров модельных композиционных систем «кварц-наполнитель», получаемых золь-гель методом //Физические основы получения, диагностики, функционирования и применения низкоразмерных элементов и систем: Сб. статей /Под ред. В.Ф. Стельмаха и А.К. Федотова. – Минск: БГУ, 1998. – С. 47-48.
22. Malashkevich G.E., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Boiko A.A. New optical centers of triply charged cerium ions in silica gel-glasses saturated with hydrogen //J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – Vol. 260. – P. 141-146.
23. Poddenezhny E.N. Formation of Co-containing glasses and nanocomposites using sol-gel process //Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting'99. Minsk, Belarus, 17-19 May, 1999. – P. 212-214.
24. Подденежный Е.Н., Бойко В.А. Формирование кобальтсодержащих стекол и стеклокомпозитов с использованием гибридного золь-гель процесса //Физические основы получения, диагностики, функционирования и применения низкоразмерных элементов и систем: Сб. статей /Под ред. В.Ф. Стельмаха и А.К. Федотова. – Минск: БГУ, 1999. – С. 67-70.
25. Подденежный Е.Н., Кравченко И.П., Мельниченко И.М., Капшай М.Н., Бойко А.А. Сушка объемных кремнегелей, формируемых из тетраэтилоортосиликата и аэросила //Стекло и керамика. – 2000. – № 5. – С. 11-14.
26. Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Gaishun V.E., Boiko A.A. Optical filters based on colored silica glass prepared by sol-gel method /Proc. of XVI Int. Congress on Glass, Beijing. – 1995. – Vol. 4. – P. 199-203.
27. Подденежный Е.Н., Бойко В.А. Особенности синтеза и объемного формирования оптических композитов //Физические основы получения, диагностики, функционирования и применения низкоразмерных элементов и систем: Сб. статей /Под ред. В.Ф. Стельмаха и А.К. Федотова. – Минск: БГУ, 2000. – С. 65-67.

28. Саечников В.А., Чернявская Э.А., Лисовский Г.А., Янукович Т.П., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. Влияние примеси фтора на спектроскопические характеристики кварцевых стекол при гамма-облучении //ЖПС. – 2000. – Т. 67, № 6. – С. 773-776.
29. Подденежный Е.Н. Золь-гель синтез функциональных нанокompозитов на основе мезопористых матриц диоксида кремния //Наноструктурные материалы – 2000: Беларусь – Россия: Материалы семинара /Отв. ред. П.А. Витязь. – Минск, 2000. – С. 155-158.
30. Malashkevich G.E., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Gaishun V.E., Blinov A.L. The effect of preparation technique of Nd-containing silica gell-glasses on reorganization of activator optical centers //Proc. of XVI Int. Congress on Glass, Beijing, 1995. – Vol. 4. – P. 320-325.
31. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Капшай М.Н., Судник Л.В., Бойко А.А. Формирование кремнезелей с использованием ультразвуковой активации в схеме синтеза кварцевого стекла золь-гель методом //Обработка дисперсных материалов и сред: Период. сб. науч. тр. – Одесса: НПО «Вотум», 2000. – Вып. 10. – С. 168-173.
32. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Мельниченко И.М., Плющ Б.В. Жидкофазное легирование ксерогелей фтором с целью обезвоживания гелевого кварцевого стекла //Материалы, технологии, инструменты. – 1998. – № 1. – С. 77-82.
33. 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: Период. сб. науч. тр. – Одесса: НПО «Вотум», 2001. – Вып. 11. – С. 229-236.
34. Гайшун В.Е., Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. Получение порошка диоксида кремния золь-гель методом для финишной полировки пластин монокристаллического кремния //Материалы, технологии, инструменты. – 1996. – № 3. – С. 44-45.
35. Мельниченко И.М., Подденежный Е.Н. Золь-гель технология – прорыв в XXI век //Техника, экономика, организация. – 1997. – № 2. – С. 32-35.
36. Семченко А.В., Гайшун В.Е., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Синтез и спектральные характеристики гелевых кварцевых стекол, легированных редкоземельными элементами //Материалы, технологии, инструменты. – 1996. – № 3. – С. 31-34.
37. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Войтенков А.И. Структура и свойства светорассеивающих кварцевых стекол //Вестник ГТТУ им. П.О. Сухого. – 2002. – № 1. – С. 17-22.
38. Ветохин С.С., Воропай Е.С., Лисовский Г.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Плющ Б.В. Введение центров окраски во фторированные золь-гель кварцевые стекла при радиационно-термических воздействиях //Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23, Вып. 24. – С. 74-79.

39. **Подденежный Е.Н.**, Бойко В.А. Разработка новых модификаций золь-гель процесса для формирования низко- и наноразмерных функциональных материалов //Физические основы получения, диагностики, функционирования и применения низкоразмерных элементов и систем: Сб. статей /Под ред. В.Ф. Стельмаха и А.К. Федотова. – Минск: БГУ, 2002. – С. 67-75.
40. Ахвердов И.И., Зубко В.И., **Подденежный Е.Н.**, Бойко А.А., Мельниченко И.М. Электрофизические свойства Се-содержащих кварцевых гель-стекол //Весці АН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1995. – № 3. – С. 9-12.
41. Strek W., Deren P.J., Marushewski K., Malashkevich G.E., **Poddenezhny E.N.**, Boiko A.A., Melnichenko I.M. Optical behavior of ZnS:Cu microcrystals embedded in porous silica gels //J. Fluorescence. – 1999. – № 4. – P. 343-345.

*Патенты, авторские свидетельства, заявки на изобретения*

42. Пат. № 1600 РБ, МПК С01В33/18. Способ получения микрочастиц аминоксодержащего кремнезема /А.А. Бойко, **Е.Н. Подденежный**, И.М. Мельниченко. – № 35; Заявл. 15.12.1992; Оpubл. 30.03.1997 //Офиц. бюл. – 1997. – № 1. – С. 125.
43. Пат. № 2013889 РФ, МПК 5Н05В 3/14. Материал для электронагревателей и способ его изготовления /**Е.Н. Подденежный**, И.М. Мельниченко, О.И. Тюленкова. – № 5027158/07; Заявл. 10.02.1992; Оpubл. 30.05.1994 //Офиц. бюл. – 1994. – № 10. – С. 38.
44. Заявка № 1915 РБ МПК С03В8/02. Способ сушки геля и устройство для сушки пористой заготовки с большой усадкой /Б.В. Плющ, **Е.Н. Подденежный**, И.М. Мельниченко, И.Ю. Нерода. – Заявл. 11.05.1994; Оpubл. 14.06.1996 //Офиц. бюл. – 1996. – № 2. – С. 27-28.
45. Заявка № 950880А РБ МПК С03С17/02. Пленкообразующий раствор /В.Б. Прокопенко, И.М. Мельниченко, **Е.Н. Подденежный**. – Заявл. 10.10.1995; Оpubл. 30.06.1997 //Офиц. бюл. – 1997. – № 2. – С. 59.
46. Пат. РБ № 4807 МПКС01В33/16, С03В20/00. Способ получения заготовки ксерогеля /А.А. Бойко, **Е.Н. Подденежный**, И.М. Мельниченко, В.С. Дубровский. – № 950978А; Заявл. 18.12.1995; Оpubл. 30.09.1997 //Офиц. бюл. – 1997. – № 3. – С. 22.
47. Заявка № 950921А РБ МПК С03С3/06. Окрашенное стекловидное покрытие и способ его получения ( $\text{SiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3\text{:CoO}$ ) /В.Б. Прокопенко, И.М. Мельниченко, **Е.Н. Подденежный**, В.Н. Рябых, Р.А. Татарченко, Л.П. Манченко. – Заявл. 14.11.1995; Оpubл. 30.09.1997 //Офиц. бюл. – 1997. – № 3. – С. 59.
48. Заявка № 950922А РБ МПК С03С3/06. Окрашенное стекловидное покрытие и способ его получения ( $\text{SiO}_2\text{:P}_2\text{O}_5\text{:CoO}$ ) /В.Б. Прокопенко, И.М. Мельниченко, **Е.Н. Подденежный**, В.Н. Рябых, Р.А. Татарченко, Л.П. Манченко. – Заявл. 14.11.1995; Оpubл. 30.09.1997 //Офиц. бюл. – 1997. – № 3. – С. 60.

49. Заявка № 961074 РБ МПК С03В8/02. Держатель для сушки геля /Б.В. Плющ, **Е.Н. Подденежный**, И.М. Мельниченко. – Заявл. 22.11.1996; Оpubл. 20.06.1998 //Офиц. бюл. – 1998. – № 2. – С. 50-51.
50. Пат. РБ № 3951, МПК С03С17/25. Окрашенное стекловидное покрытие /В.Б. Прокопенко, И.М. Мельниченко, **Е.Н. Подденежный**, Д.В. Демьяненко. – № 970085; Заявл. 19.02.1997; Оpubл. 15.01.2001 //Офиц. бюл. – 2001. – № 1. – С. 55.
51. Заявка № 950295А РБ МПК С03В8/02, С03В20/00. Способ получения порошка кварцевого стекла / Б.В. Плющ, И.М. Мельниченко, **Е.Н. Подденежный**. – Заявл. 09.06.1995; Оpubл. 30.06.1997 //Офиц. бюл. – 1997. – № 2. – С. 58-59.
52. Заявка № 950979А РБ, МПК С01В33/18. Способ получения микрочастиц аминоксодержащего кремнезема /А.А. Бойко, **Е.Н. Подденежный**, И.М. Мельниченко, В.Е. Гайшун. – Заявл. 18.12.1995; Оpubл. 30.09.1997 //Офиц. бюл. – 1997. – № 3. – С. 22.
53. А.с. № 1723054 СССР МКИ С03.С6/00. Способ получения кварцевого стекла (золь-гель процесс, р-р HF) /**Е.Н. Подденежный**, И.М. Мельниченко, М.П. Купреев, В.Ю. Золоторенко. – № 4845360; Заявл. 09.07.1990; Оpubл. 01.12.1991.
54. Пат. № 1806105 СССР, МКИ С03.С6/00. Способ получения стекла (пеностекло, золь-гель процесс,  $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ ) /**Е.Н. Подденежный**, В.Ю. Золоторенко, М.П. Купреев, И.М. Мельниченко. – № 4928764; Заявл. 19.04.1991; Оpubл. 09.10.1992.
55. А.с. № 1749185 СССР МКИ С03.С6/00. Способ получения кварцевого стекла (золь-гель процесс, р-р  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) /**Е.Н. Подденежный**, И.М. Мельниченко, М.П. Купреев, В.Ю. Золоторенко. – № 4883139; Заявл. 20.11.1990; Оpubл. 22.03.1992.
56. Пат. № 156 РБ, МКИ С03, С6/00, 11/00. Способ получения стекла (золь-гель процесс,  $\text{SiO}_2\text{:K}_2\text{O}$ ) /**Е.Н. Подденежный**, В.Ю. Золоторенко, М.П. Купреев, И.М. Мельниченко. – № 4928763/33; Заявл. 19.04.1991; Оpubл. 30.03.1993 //Бюл. изобр. – 1993. – № 12. – С. 49.
57. Пат. № 924 РБ, МПК С03С3/06. Стекло для светофильтров (золь-гель процесс,  $\text{SiO}_2\text{:CeO}_2$ ) /**Е.Н. Подденежный**, А.А. Бойко, И.М. Мельниченко. – № 262А; Заявл. 22.04.1993; Оpubл. 15.12.1995 //Офиц. бюл. – 1995. – № 3, Ч. 1. – С. 158.
58. Пат. № 1474 РБ, МПК С03С3/06. Стекло для светофильтров (золь-гель процесс,  $\text{SiO}_2\text{:CeO}_2\text{:Cu}_2\text{O}$ ) /**Е.Н. Подденежный**, А.А. Бойко, И.М. Мельниченко. – № 2417; Заявл. 24.08.1994; Оpubл. 16.08.1996 //Офиц. бюл. – 1996. – № 3. – С. 40.
59. Заявка № 2471 РБ МПК С03В8/02, С03В20/00. Способ получения заготовок кварцевого стекла /А.А. Бойко, **Е.Н. Подденежный**, И.М. Мельниченко, В.С. Дубровский. – Заявл. 07.10.1994; Оpubл. 16.09.1996 //Офиц. бюл. – 1996. – № 3. – С. 39-40.

60. Пат. № 1861 РБ, МПК C03B8/02, C03C20/00. Способ получения легированного кварцевого стекла (золь-гель процесс, ионы ПМ и РЗЭ) /Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, И.М. Мельниченко. – № 1960; Заявл. 07.06.1994; Оpubл. 14.05.1997 //Офиц. бюл. – 1997. – № 2. – С. 25
61. Пат. № 4835 РБ, МПК C03C3/06. Стекло для светофильтров ( $\text{SiO}_2:\text{CeO}_2:\text{MnO}$ ) /А.А. Бойко, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко. – № 960144А; Заявл. 09.04.1996; Оpubл. 30.12.1997 //Офиц. бюл. – 1997. – № 4. – С. 27.
62. Пат. № 4830 РБ, МПК C03C3/06. Люминесцирующее кварцевое стекло (золь-гель процесс,  $\text{SiO}_2:\text{Ce}_2\text{O}_3:\text{CeO}_2$ , спекание в водороде) /А.А. Бойко, Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко. – № 960288; Заявл. 07.06.1996; Оpubл. 30.12.1997 //Офиц. бюл. – 1997. – № 4. – С. 27.
63. Пат. № 4831 РБ, МПК C03C3/06. Люминесцирующее кварцевое стекло (золь-гель процесс,  $\text{SiO}_2:\text{Ce}_2\text{O}_3:\text{CeO}_2$ , спекание в вакууме) /А.А. Бойко, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко. – № 960295; Заявл. 11.06.1996; Оpubл. 30.12.1997 //Офиц. бюл. – 1997. – № 4. – С. 27.
64. Пат. № 2169124 РФ, МПК C03 C3/06. Стекло (композит  $\text{SiO}_2:\text{CeOF}$ , золь-гель процесс) /А.А. Бойко, Е.Н. Подденежный, А.В. Семченко, И.М. Мельниченко. – № 97106156; Заявл. 15.04.1997; Оpubл. 20.06.1997.

*Тезисы докладов*

65. Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Купреев М.П. Адсорбенты на основе силикатной матрицы, полученной золь-гель способом //Химия и технология неорганических сорбентов: Тез. докл. XIII Всес. сем., Минск, 12-16 февр., 1991 г. /БГУ им. В.И. Ленина. – Минск, 1991. – С. 53.
66. Подденежный Е.Н., Купреев М.П., Мельниченко И.М. Особенности получения кварцевого стекла золь-гель методом //Перспективы развития науки и технологии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов: Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф., Днепропетровск, 11-13 сент., 1991 г. /ДГУ. – Днепропетровск, 1991. – Ч. I. – С. 19.
67. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. Получение и свойства стеклокристаллического композита состава  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ , полученного золь-гель методом //Новые материалы и технологии: Тез. докл. I респ. науч.-техн. конф., Минск, 1994 г. /НАН Беларуси. Ин-т механики металлополимерных систем. – Гомель, 1994. – С. 57.
68. Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Plush B.V., Neroda I.Y., Malashkevich G.E. The influence of vitrification and annealing atmosphere of silica gel-glasses on concentration of their intrinsic defects and hydroxyl ions //Glasses and Ceramics from Gels: Abstr. 8<sup>th</sup> Int Workshop, Faro, Portugal, Sept. 18-22, 1995 /Faro, 1995. – P. 295.
69. Мельниченко И.М., Подденежный Е.Н., Прокопенко В.Б., Бойко А.А., Алексеенко А.А., Семченко А.В. Применение энерго- и ресурсосберегающего золь-гель метода для получения стекла, волокон, пленок и керамических материалов //Ресурсосберегающие и экологически чистые



- технологии: Тез. докл. II науч.-техн. конф., Гродно, 8-9 окт., 1996 г. /ГрГУ им. Я. Купалы. – Гродно, 1996. – С. 67-68.
70. **Poddenezhny E.N.**, Melnichenko I.M., Plush B.V., Neroda I.Y. Silica gel-glass doped with fluorine for optical fibre fabrication //Glass Problems: Proc. of Int. Symp., Istanbul, Turkey, Sept. 4-6, 1996 /Istanbul, 1996. – P. 250.
  71. Прокопенко В.Б., **Подденежный Е.Н.**, Мельниченко И.М., Алексеенко А.А. Легированные пленки диоксида кремния, полученные по золь-гель технологии //«Номатех – 96»: Тез. докл. II респ. конф., Минск, 15-17 мая, 1996 г. /НАН Беларуси. Ин-т механики металлополимерных систем. – Гомель, 1996. – С. 118.
  72. Поклонский Н.И., **Подденежный Е.Н.**, Плющ Б.В. Получение и свойства углеродсодержащих стеклообразных материалов //Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сб. тр. III Межд. конф., Санкт-Петербург, 24-26 июня 2002 г. /Российская акад. наук. Физико-технический ин-т им. А.Ф. Иоффе. – СПб, 2002. – С. 63-64.
  73. **Poddenezhny E.N.**, Plusch B.V., Kapshai M.N., Runtso N.N., Melnichenko I.M. The effect of fluorine on gel structure and optical properties of sol-gel silica glass //Supramolekular Science & Technology: Abstr. 1<sup>st</sup> Int. Conf., Zakopane, 27 Sept. – 3 Oct., 1998 /Polish Academy of Sciences. Inst. Low. Temp. Struct. Research. – Wroclaw, 1998. – P. 102.
  74. Гайшун В.Е., Малашкевич Г.Е., **Подденежный Е.Н.**, Мельниченко И.М., Потапенко Я.А., Тюленкова О.И., Семченко А.В. Золь-гель метод получения легированных эрбием и неодимом кварцевых гель-стекол для волоконной оптики //«Прикладная оптика-98»: Тез. докл. Межд. конф., Санкт-Петербург, 16-18 дек. 1998 г. /Российская акад. наук. ГОИ им. С.И. Вавилова. – СПб, 1998. – С. 12.
  75. **Poddenezhny E.N.** The optical composites formed by the sol-gel method //«Advanced Materials»: Abstr. Int. Conf., Kiev, 1999 /НАН Украины. Ин-т пробл. материал. им. Н.Н. Францевича. – Киев, 1999. – P. 142.
  76. **Poddenezhny E.N.** Monolithic xerogels as the precursors for RE<sup>3+</sup>-doped silica gel glasses preparation //Spectr. Struct. Rare Earth Syst.: Abstr. 3<sup>rd</sup> Int. Winter Workshop, Szklarska Poręba, 27 Apr. – 1 May, 1999 /Polish Academy of Sciences. Inst. Low. Temp. Struct. Research. – Wroclaw, 1999. – P. 65.
  77. **Подденежный Е.Н.**, Плющ Б.В., Капшай М.Н., Судник Л.В., Бойко А.А. Применение УЗ-активации для получения высокостабильных гибридных силиказолов //Материалы и технологии – 2000: Тез. докл. IV респ. науч.-техн. конф., Гомель, 12-13 сент., 2000 г. /НАН Беларуси. Ин-т механики металлополимерных систем. – Гомель, 2000. – С. 95-96.
  78. **Poddenezhny E.N.** Silica gradient materials prepared by a sol-gel process //Functional Gradient Materials and Surface Layers, Prepared by Fine Particle Technology: Abstr. NATO Advanced Study Inst., Kiev, June 18-28, 2000 /НАН Украины. Ин-т пробл. материал. им. Н.Н. Францевича. – Киев, 2000. – P. 96.

79. **Подденежный Е.Н.**, Бойко А.А., Бойко В.А., Судник Л.В., Маркова Л.В. Морфология и структура кварцевого геля стекла, формируемого в процессе термообработки порошковых прессовок //Материалы и технологии – 2000: Тез. докл. IV респ. науч.-техн. конф., Гомель, 12-13 сент., 2000 г. /НАН Беларуси. Ин-т механики металлополимерных систем. – Гомель, 2000. – С. 100.
80. **Подденежный Е.Н.**, Алексеенко А.А., Нерода И.Ю., Мельниченко И.М. Новые кварцевые стекла для оптики и электроники //51 респ. науч.-техн. конф. БГПА: Тез. докл.: В 8 Ч., Минск, сент. 1995 г. /Белорус. гос. политех. акад. – Минск, 1995. – Ч. 4. – С. 116.
81. **Poddenezhny E.N.**, Boiko A.A., Boiko V.A., Melnichenko I.M., Sudnik L.V. The spherical micropowders as the precursors for RE<sup>3+</sup>-doped silica gel-glass preparation //Excited States of Transition Elements: Abstr. 5<sup>th</sup> Int. Conf., Wroclaw-Ladek Zdroj, 6-11 June 2001 /Polish Academy of Sciences. Inst. Low. Temp. Struct. Research. – Wroclaw, 2001. – P. 9.
82. **Подденежный Е.Н.**, Мельниченко И.М., Плющ Б.В., Нерода И.Ю. Получение чистого кварцевого стекла золь-гель методом //«Прикладная оптика – 94»: Тез. докл. симп., Санкт-Петербург, 15-18 ноября, 1994 г. /Российская акад. наук. Ин-т точн. механ. и опт. – СПб, 1994. – С. 69.
83. Малашкевич Г.Е., Семкова Г.И., **Подденежный Е.Н.**, Плющ Б.В., Капшай М.Н. Кварцевое стекло с мозаичной структурой для усреднителей светового излучения //Физика и промышленность – 2001: Тез. докл. III Межд. конф., Московская обл., Голицино, 14-16 мая 2001 г. /Голицино, 2001. – С. 158.
84. **Poddenezhny E.N.** The sol rheology and gel structure in the pathway of unhydrous silica glass preparation //Sol-Gel Materials'03: Abstr. Int. Conf., Szklarska Poręba, 15-20 June, 2003 /Polish Academy of Sciences. Inst. Low. Temp. Struct. Research. – Wroclaw, 2003. – P. 92.

## РЭЗЬЮМЭ

Паддзенежны Яўген Мікалаевіч

### ФІЗІКА-ХІМІЧНЫЯ АСНОВЫ ЗОЛЬ-ЖЭЛЬ СІНТЭЗУ КРЭМНЕЗЁМУТРЫМЛІВАЮЧЫХ ФУНКЦЫЯНАЛЬНЫХ МАТЭРЫЯЛАЎ

**Ключавыя словы:** золь-жэль сінтэз, кампазіцыйныя калоіды, крэмнезём, рэалогія, жэль-шкло, мікра-, нанакампазіты, сілікатныя жэль-плёнкі

**Мэта даследавання:** – распрацоўка фізіка-хімічных асноў і новых тэхналагічных працэсаў золь-жэль сінтэзу функцыянальных матэрыялаў на аснове калоідных форм крэмнезёму.

Праведзена сістэматычнае даследаванне калоідна-хімічных уласцівасцей і заканамернасцей фарміравання шырокага круга крэмнезёмутрымліваючых ультрадысперсных сістэм, якія з’яўляюцца асновай для золь-жэль сінтэзу новых функцыянальных матэрыялаў у аб’ёмным, парашкавообразным і тонкаплёначным відзе.

Распрацаваны фізіка-хімічныя асновы працэсаў сінтэзу крэмнезёмутрымліваючых функцыянальных матэрыялаў з прымяненнем заканамернасцяў структурна-фазавых пераходаў «золь – жэль – цвёрдае цела» пры ўвядзенні ў калоідныя сістэмы актыўных напаўніцелей (аэрасілаў), легіруемых кампанентаў, желеутваральнікаў. Эксперыментальна вызначана і абаснавана ўзаемасувязь паміж структурай, хімічным, фазавым саставам і свойствамі функцыянальных матэрыялаў – жэль-шкла, порыстых і маналітных кампазітаў, сферычных парашкоў, аптычных тонкаплёначных пакрыццяў.

Вызначаны рэалагічныя і фізіка-механічныя параметры калоідна-сілікатных сістэм, утрымліваючых іёны фтору, знойдзены ўмовы фарміравання аб’ёмных крэмнежэлей з прымяненнем фторутрымліваючых злучэнняў, якія ўводзяцца ў крэмнезёмы жыдкай газавобразнай фазы, а так сама сферычных мікрапарашкоў, даследаваны ўплыў тэрмічнай апрацоўкі ксеражэляў у фторутрымліваючай атмасферы на структуру і марфалогію пор.

Атрыманыя ў працы тэарэтычныя і эксперыментальныя вынікі ляглі ў аснову распрацоўкі новых тэхналагічных працэсаў атрымання заготовак і дэталей з асоба чыстага і легіраванага аптычнага кварцавага шкла, кампазітаў, сферычных парашкоў і сілікатных тонкаплёначных пакрыццяў на аптычных дэталях, якія знайшлі выкарыстанне ў народнай гаспадарцы.

## РЕЗЮМЕ

Подденежный Евгений Николаевич

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Ключевые слова:** золь-гель синтез, композиционные коллоиды, кремнезем, реология, гель-стекла, микро-, нанокомпозиты, силикатные гель-пленки

**Цель исследования** – разработка физико-химических основ и новых технологических процессов золь-гель синтеза функциональных материалов на базе коллоидных форм кремнезема.

Проведено систематическое исследование коллоидно-химических свойств и закономерностей формирования широкого круга кремнеземсодержащих ультрадисперсных систем, являющихся основой для золь-гель синтеза новых функциональных материалов в объемном, порошкообразном и тонкопленочном виде.

Разработаны физико-химические основы процессов синтеза кремнеземсодержащих функциональных материалов с использованием закономерностей структурно-фазовых переходов «золь – гель – твердое тело» при введении в коллоидные системы активных наполнителей (аэросилов), легирующих компонентов, гелеобразователей. Экспериментально определена и обоснована взаимосвязь между структурой, химическим, фазовым составом и свойствами функциональных материалов – гель-стекло, пористых и монолитных композитов, сферических порошков, оптических тонкопленочных покрытий.

Определены реологические и физико-механические параметры коллоидно-силикатных систем, содержащих ионы фтора, найдены условия формирования объемных кремнегелей с использованием фторсодержащих соединений, вводимых в кремнеземы из жидкой и газообразной фазы, а также сферических микропорошков, исследовано влияние термической обработки ксерогелей во фторсодержащей атмосфере на структуру и морфологию пор.

Полученные в работе теоретические и экспериментальные данные положены в основу разработки новых технологических процессов получения заготовок и деталей из особо чистого и легированного оптического кварцевого стекла, композитов, сферических порошков, и силикатных тонкопленочных покрытий на оптических деталях, которые нашли применение в народном хозяйстве.

## SUMMARY

Poddenezhny Evgeny N.

### Physical-Chemical Principles of Sol-Gel Synthesis of Silica-Contained Functional Materials

**Key words:** sol-gel synthesis, composite colloids, silica, rheology, gel-glasses, micro-, nanocomposites, silicate gel-films.

**The aim of the research** – the development of physical-chemical principles and the new technological processes of sol-gel synthesis of functional materials on the base of colloidal forms of silica.

The systematic investigation of colloidal-chemical properties and formation regularity of broad scope of silica-containing ultra-dispersed systems, which are a basis for sol-gel synthesis of new functional materials in volumetric, powder and thin film forms was carried.

The physical-chemical principles of synthesis process of silica-containing functional materials using features of structural-phase transitions “sol – gel – solid” at the introduction in to colloidal systems the active fillers (aerosils), doping components, gel-forming products have been worked out.

The correlation between structure, chemical, phase composition and properties of functional materials – gel-glasses, porous and monolithic composites, spherical powders, optical thin films coating has been developed experimentally and has been founded.

The rheological and physical-chemical parameters of colloidal-silicate systems, contained the fluorine ions, the forming conditions of volumetric silica gels using fluorine-containing compounds, introduced into silicas from liquid and gas phase were determined. The influence of thermo-treatment of xerogels in fluorine-containing atmosphere on structure and pore morphology have been investigated.

The theoretical and experimental data obtained in the work have been assumed as a basis of collaboration the new technological processes of obtained preforms and details from high pure and doped optical silica glasses, composites, spherical powders and silicate thin film coatings on optical details, utilized in the national economy.



