

**ДИОКСИД КРЕМНІЮ, ЛЕГОВАНИЙ АТОМАМИ КОБАЛЬТУ ТА НИКЕЛЮ:
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ****Л. В. Богданович, Д.-М. Я. Брускова, С. В. Клименко, В. С. Клименко, В. В. Малишев**Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», Інженерно-технологічний інститут
вул. Львівська, 23, м. Київ, 04071, Україна. E-mail: victor_malyshv@mail.ru

Синтезовано поліметалокремнезем, що утворюється під час гідролітичної полісоконденсації етилсиліката-40 з хлоридами перехідних металів (Co, Ni) за умов основного (NH₄OH) каталізу. Вивчено їхній склад, структуру і властивості (кристалічні перетворення за підвищених температур, сорбційне водопоглинання). Методом ІЧ-спектроскопії показано, що природа органічного розчинника на стадії обробки гідрогелів зумовлює подальші перетворення (за високих температур) первинних структур поліметалокремнеземів, добутих золь-гель методом із етилсиліката-40 і CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O. Методом рентгенофазного аналізу доведено, що характер фаз, що утворюються в структурі поліметалокремнеземів і кількісне співвідношення між ними визначаються атомним номером перехідного металу і природою органічного розчинника на стадії обробки гідрогелів. Методом рентгенофазного аналізу підтверджено, що термообробка полікобальто- і полінікелькремнеземів при 900°C протягом 3,5 год. приводить переважно до утворення кварцу і γ-тридиміту відповідно.

Ключові слова: поліметалокремнезем, золь-гель метод, гідрогель, полікобальтокремнезем, полінікелькремнезем.

**ДИОКСИД КРЕМНІЯ, ЛЕГІРОВАННИЙ АТОМАМИ КОБАЛЬТА І НИКЕЛЯ:
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ І СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ****Л. В. Богданович, Д.-М. Я. Брускова, С. В. Клименко, В. С. Клименко, В. В. Малишев**Открытый международный университет развития человека «Украина», Инженерно-технологический институт
ул. Львовская, 23, г. Киев, 04071, Украина. E-mail: victor_malyshv@mail.ru

Синтезированы полиметаллокремнеземы, образующиеся в процессе гидролитической полисоконденсации етилсиліката-40 с хлоридами переходных металлов (Co, Ni) в условиях основного (NH₄OH) катализа. Изучены их состав, структура и свойства (кристаллические превращения при повышенных температурах, сорбционное водопоглощение). Методом ИК-спектроскопии показано, что на стадии обработки гидрогелей природа органического растворителя определяет дальнейшие превращения первичных структур полиметаллокремнеземов в условиях высоких температур. Методом рентгенофазного анализа доказано, что характер фаз, образующихся в структуре полиметаллокремнеземов и количественное соотношение между ними, определяются атомным номером переходного металла и природой органического растворителя на стадии обработки гидрогелей. Методом рентгенофазного анализа подтверждено, что термообработка поликобальто- и полинікелькремнеземов при 900°C в течение 3,5 час. приводит преимущественно к образованию кварца и γ-тридимита соответственно.

Ключевые слова: полиметалокремнезем, золь-гель метод, гідрогель, полікобальтокремнезем, полінікелькремнезем.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Процеси синтезу нових матеріалів з принципово іншими якісними характеристиками базуються на сучасних ультраструктурних (високих) технологіях, до яких можна віднести золь-гель метод [1–4]. Саме цей метод у разі конструювання наноматеріалів і наносистем має важливі переваги. В першу чергу, це його низькі енерговитрати, висока однорідність полікомпонентних систем, технологічна мобільність та ін., але найголовніше, він дає можливість корегувати властивості добутих матеріалів на мікро- і нанометровому рівні. Одним із різновидів цього методу є гідролітична поліконденсація тетраоксисиланів з розчинними солями металів, яка завершується колоїдно-хімічним процесом послідовного перетворення золя в гель і далі в твердий матеріал (плівки, волокна, порошки, моноліти). У цьому разі особливий науковий і прикладний інтерес має топологія аморфних і кристалічних фрактальних структур, здатних утворювати об'ємні сітки з широким діапазоном властивостей. Дослідження поліморфних переходів у такі структури складає одну з фундаментальних проблем хімії сучасних

нанотехнологій, а самі структури визначають достатньо багато функціональних властивостей технічних продуктів, що мають практичне значення, таких як скла, порошки, плівки тощо.

Проте золь-гелеві системи багатофакторні і термодинамічно нестійкі, а формування в них нанодисперсної фази відбувається далеко від стану рівноваги і надто важко прогнозується. Оптимізація синтезу продуктів із таких систем вимагає накопичення і аналізу значного масиву експериментальних даних.

Важливою перевагою золь-гель методу є можливість синтезу матеріалів із відмінними властивостями за умов зміни одного або ряду параметрів на різних стадіях технологічного процесу [5]. У цьому разі розмірність остову надмолекулярної структури гелів регулюється реакціями полімеризації, поліконденсації і полікоординації [6]. Формування кінцевої структури продуктів синтезу відбувається після точки гелеутворення і для кожної конкретної системи залежить не лише від природи реагентів, але і від критичних меж їхнього використання і

зовнішніх чинників (моменту введення компонента, температури, зміни рН у процесі синтезу, тощо). У канали і порожнини такої структури можуть бути включені структурні одиниці відповідного розміру, наприклад, рівномірно розподілені в силікатній матриці атоми металів і металоїдів [7–12]. Це перспективно для виробництва спеціальних стекел на основі Силіцій діоксиду, легованого атомами різних елементів. Як легуючі елементи можуть бути використані катіони перехідних і рідкоземельних елементів (3d- і 4f-елементи), що становлять групу іонних барвників. У разі введення таких катіонів у будь-яке середовище (розчини, стекла, прозорі кристали) виникають типові спектри поглинання, характерні для іонного стану цього компонента і забарвлення композиції залежатиме від їхнього іонного стану [12]. У разі утворення таких композицій золь-гель методом актуальним залишається питання регулювання структури кінцевого продукту без традиційного введення кристалічної приманки (так званого «темплейта»).

Раніше нами детально вивчений вплив природи органічного розчинника в процесі золь-гель синтезу на склад, структуру і властивості кінцевих продуктів гідролітичної поліконденсації етилсилікату-40 [13], а також його полісоконденсації з розчинними сполуками Стронцію і Бору [14, 15].

Мета виконаного дослідження полягає в обґрунтуванні способу спрямованого регулювання процесів структуроутворення Силіцій діоксиду, легованого атомами Кобальту і Нікелю в процесі обробки їхніх гідрогелів органічними розчинниками на стадії дозрівання. Гідрогелі були добути золь-гель методом у водному середовищі за умов основного (NH₄OH) каталізу.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

Вихідні реагенти: частково гідролізований тетраетоксисилан (етилсилікат-40, або ЕС), хлориди 3d-металлов – CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O.

Синтез здійснювали протягом 2 год. у водному середовищі при 35°C і мольному співвідношенні (у перерахунку на тетраетоксисилан) ЕС:H₂O 1:8. До гелю, що утворився, додавали відповідний органічний розчинник і при періодичному перемішуванні суміш експонували протягом 1 доби. Як розчинні у воді органічні розчинники використовували ацетон, метилетилкетон, 2-пропанол, 2-етоксиетанол, а також диметилформамід. Кінцевий продукт синтезу вилучали, висушували протягом 30 год. при 120°C до стану ксерогеля і термообробляли при 900°C впродовж 3,5 год. Далі продукт досліджували методами ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр Specord IR-75, пігулки з KBr) і рентгенофазового аналізу (Дрон-3, порошковий метод). Сорбційне водопоглинання ксерогелів визначали після їхньої експозиції при 98 %-ної вологості протягом 7 діб.

Хлориди металів додавали в кількості 10 мас % (у перерахунку на метал). Згідно прийнятій золь-гель технології, процес утворення продукту синтезу відбувається в дві стадії.

На першій стадії реакція полісоконденсації ЕС з хлоридами перехідних металів Кобальту і Нікелю приводить до утворення полімерних структур (металокремнеземів), побудованих з угруповань Si–O–M–O (M – атом металу). Вони також містять відповідні органічні фрагменти, що утворюються за рахунок реакції конденсації з силано- і етоксигрупами матриці. Це підтверджується зміщенням смуги поглинання ν_{as} (Si–O) в ІЧ-спектрах синтезованих продуктів порівняно з відповідною смугою поглинання кремнеземних ксерогелів ν_{as} (Si–O) 1093 см⁻¹ і даними термогравіметричного аналізу (втрати маси в межах 150-600°C) (табл. 1 (контроль) і табл. 2). Величина цього зміщення значною мірою залежить від природи гетероатома і характеризується своїми особливостями для кожної конкретної дослідженої системи (табл. 1). Така закономірність була встановлена нами раніше і для інших систем, у тому числі і методом хімічного аналізу [16].

Таблиця 1 – Зміщення оптичних характеристик смуги поглинання ν_{as} (Si–O) 1093 см⁻¹ в ІЧ-спектрах поліметалокремнеземів (Co, Ni) після термообробки при 120°C (чисельник) і 900°C (знаменник)

Розчинник	Зміщення смуги поглинання, см ⁻¹ *)		Напівширина Δν _{1/2} , см ⁻¹		Оптична густина, D	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
Контроль **)	-4 +7	+17 -8	95 98	105 110	0,52 0,73	0,64 0,81
(CH ₃) ₂ CHOH	-2 +7	0 0	113 120	118 120	0,63 0,71	0,75 0,75
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OH	-6 +7	-7 0	95 96	100 121	0,71 0,82	0,56 0,84
CH ₃ COCH ₃	-4 +14	0 0	127 107	118 116	0,84 0,75	0,73 0,61
CH ₃ COC ₂ H ₅	0 +7	-20 +7	127 113	113 124	0,93 0,64	0,62 0,83
HCON(CH ₃) ₂	-6 +7	+14 -6	110 115	107 121	0,83 0,91	0,52 0,81

*) «-» – у бік низьких частот;

«+» – у бік високих частот.

**) Контроль – відповідний поліметалокремнезем без обробки органічним розчинником на стадії дозрівання.

Таблиця 2 – Втрати маси поліметалокремнеземів (Co, Ni) залежно від природи вихідних солей

Вихідна сіль	Інтервал температур, °C			Загальна втрата маси, %мас	Вміст металокремнезема, %мас
	20 – 150	160 – 600	600 – 1000		
CoCl ₂ ·6H ₂ O	6,0	16,5	2,5	25,0	75,0
NiCl ₂ ·6H ₂ O	9,0	15,0	4,0	28,0	72,0

Відмінності в зміщенні смуги поглинання ν_{as} (Si–O) 1093 cm^{-1} пов'язані з різною термодинамічною стабільністю утворених продуктів і різною мірою включення атомів Кобальту і Нікелю в основний силосановий скелет. Припустили, що одночасно з реакціями полісоконденсації можливо утворення сполук включення (клатратів). Етилсилікатні гелі є просторовими кластерами тривимірної структури, побудованої з фрагментів олігомерного типу, де атоми Силіцію з'єднуються силосановими зв'язками, утворюючи замкнуті циклічні системи. Через високі швидкості полісоконденсації (pH 12) солі металів разом з молекулами води захоплюються ланцюгами, утворюючи продукти складної будови, де на поверхні містяться гідроксильні групи, а усередині кремнеземної матриці – вода, іони металів і органічні фрагменти ($-\text{OC}_2\text{H}_5$).

На другій стадії під час обробки органічними розчинниками добутих гідрогелів продовжуються процеси утворення полімерних структур включення, побудованих за принципом «хазяїн-гість» [17, 18]: у гелеву структуру металокремнезема (хазяїн) вбудовуються молекули леткішої речовини – органічного розчинника (гість), що приводить до утворення клатратів. Якщо клатрати, які утворилися включенням органічної сполуки-«гостя» в структуру сполуки-«хазяїна» мають кристалічну структуру, в якій обидві сполуки зберігають свою хімічну індивідуальність і зв'язані між собою лише силами Ван-дер-Ваальса, то в гелевих системах, як свідчать результати аналізу експериментальних даних, між компонентами ще тривалий час продовжуються хімічні перетворення, які визначають подальші структурні зміни системи під час термообробки.

Так, в ІЧ-спектрах ксерогелів кремнеземів, легуваних атомами Кобальту і висушених при 120°C величина зміщення характеристичної смуги поглинання ν_{as} (Si–O) 1093 cm^{-1} чітко залежить від природи органічного розчинника, яким обробляли гідрогелі на стадії дозрівання (табл. 1). Так, після обробки гідрогелів ацетоном, 2-етоксиетанолом і диметилформамідом величина зміщення складає від 4 до 6 cm^{-1} у бік низьких частот. Це свідчить про утворення термодинамічно нестійких структур з хаотичним перерозподілом рухливих фрагментів у кремнеземній матриці. У разі використання 2-пропанолу і особливо метилетилкетону термодинамічна стабільність структур підвищується і утворюються переважно екзоскелетні угруповання Si–O–Co, що підтверджується фіксацією відповідної смуги поглинання в її основному положенні.

Підвищення температури термообробки ксерогелів до 900°C в атмосфері повітря приводить до знешкодження залишкових органічних фрагментів, руйнуванню клатратів і активації структури, ступень якої залежить від природи органічного розчинника. В цьому разі утворюються ендоскелетні угруповання Si–O–Co–O, що підтверджується різким збільшенням величини зміщення смуги поглинання ν_{as} (Si–O) 1093 cm^{-1} у бік високих частот (особливо для тих продуктів, які дозрівали за наявності 2-пропанолу і ацетону). Після обробки гідрогелів

ацетоном спостерігалось зменшення інших оптичних характеристик ($\Delta\nu_{1/2}$ і D) смуги поглинання ν_{as} (Si–O) 1093 cm^{-1} , що вказує на зменшення просторової шивки в структурі гідрогелів. У разі використання інших розчинників відбувається зміщення структури ($\Delta\nu_{1/2}$ і D збільшуються).

Від природи органічного розчинника і температури термообробки залежить також і просторова організація силосанової структури кремнеземів, легуваних атомами Кобальту. Так, після обробки гідрогелів кремнезему диметилформамідом і 2-етоксиетанолом і подальшої термообробки при 120°C зміщення смуги поглинання ν_{as} (Si–O) 800 cm^{-1} складає 27 cm^{-1} у бік низьких частот, а при використанні метилетилкетону – 14 cm^{-1} , ацетону і 2-пропанолу – 20 cm^{-1} у бік низьких частот (у середньому 21,6 cm^{-1}). Після термообробки при 900°C зміщення аналізованої смуги поглинання різко знижується (у середньому на 4,8 cm^{-1}), зменшується також величини $\Delta\nu_{1/2}$ і D (табл. 3). Ймовірно при 900°C відбувається розслаблення основної силосанової структури металокремнеземів внаслідок деструкції клатратів.

Таблиця 3 – Зміщення оптичних характеристик смуги поглинання ν_{as} (Si–O) 800 cm^{-1} в ІЧ-спектрах поліметалокремнеземів (Co, Ni) після термообробки при 120°C (чисельник) і 900°C (знаменник)

Розчинник	Зміщення смуги поглинання, cm^{-1} *)		Напівширина $\Delta\nu_{1/2}$, cm^{-1}		Оптична густина, D	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
Контроль **)	$\frac{-7}{+18}$	$\frac{-10}{-23}$	$\frac{18}{30}$	$\frac{23}{30}$	$\frac{0,25}{0,67}$	$\frac{0,06}{0,09}$
(CH_3) ₂ СНОН	$\frac{-20}{0}$	$\frac{-13}{-14}$	$\frac{33}{26}$	$\frac{26}{29}$	$\frac{0,06}{0,05}$	$\frac{0,06}{0,13}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\frac{-27}{-14}$	$\frac{-20}{-14}$	$\frac{30}{26}$	$\frac{23}{30}$	$\frac{0,06}{0,05}$	$\frac{0,04}{0,09}$
CH_3COCH_3	$\frac{-20}{-7}$	$\frac{-16}{-20}$	$\frac{28}{25}$	$\frac{21}{30}$	$\frac{0,06}{0,06}$	$\frac{0,06}{0,06}$
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	$\frac{-14}{0}$	$\frac{-22}{-4}$	$\frac{28}{24}$	$\frac{21}{30}$	$\frac{0,06}{0,05}$	$\frac{0,06}{0,09}$
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	$\frac{-27}{-3}$	$\frac{0}{-20}$	$\frac{26}{26}$	$\frac{27}{28}$	$\frac{0,06}{0,06}$	$\frac{0,06}{0,06}$

*) «–» – у бік низьких частот;
«+» – у бік високих частот.

**) Контроль – відповідний поліметалокремнезем без обробки органічним розчинником на стадії дозрівання.

Такі просторово розгалужені розчинники, як метилетилкетон і 2-пропанол суттєво впливають на змінення оптичних характеристик смуги поглинання ν_{as} (Si–O) 470 cm^{-1} , яка відповідає деформаційним асиметричним коливанням зв'язку Si–O. Зміщення цієї смуги вказує на змінення зв'язку Si–O в угрупованні Si–O–Si–O–Co. У спектрах кремнеземів, легуваних атомами Кобальту і добутих з використанням метилетилкетону і 2-пропанолу, після вису-

шування при 120°C ця смуга фіксується при 456 і 457см⁻¹ відповідно, а після термолізу при 900°C зміщується з 456 до 467см⁻¹ і з 457 до 480см⁻¹ відповідно (табл. 4).

Таблиця 4 – Зміщення оптичних характеристик смуги поглинання σ_{as} (Si–O) 470 см⁻¹ в ІЧ-спектрах поліметалокремнеземів (Co, Ni) після термообробки при 120°C (чисельник) і 900°C (знаменник)

Розчинник	Зміщення смуги поглинання, см ⁻¹ *)		Напівширина $\Delta v_{1/2}$, см ⁻¹		Оптична густина, D	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
Контроль **)	$\frac{-8}{-12}$	$\frac{+3}{-18}$	$\frac{20}{24}$	$\frac{20}{27}$	$\frac{0,09}{0,16}$	$\frac{0,27}{0,33}$
(CH ₃) ₂ CHOH	$\frac{-13}{+10}$	$\frac{-14}{-3}$	$\frac{33}{30}$	$\frac{25}{21}$	$\frac{0,24}{0,40}$	$\frac{0,30}{0,40}$
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OH	$\frac{-3}{-3}$	$\frac{-3}{-4}$	$\frac{24}{28}$	$\frac{20}{23}$	$\frac{0,24}{0,30}$	$\frac{0,20}{0,30}$
CH ₃ COCH ₃	$\frac{-6}{-3}$	$\frac{-9}{-19}$	$\frac{30}{32}$	$\frac{27}{23}$	$\frac{0,39}{0,40}$	$\frac{0,28}{0,30}$
CH ₃ COC ₂ H ₅	$\frac{-14}{-3}$	$\frac{-19}{-14}$	$\frac{27}{35}$	$\frac{23}{27}$	$\frac{0,32}{0,92}$	$\frac{0,25}{0,32}$
HCON(CH ₃) ₂	$\frac{-3}{-3}$	$\frac{-6}{-12}$	$\frac{30}{30}$	$\frac{27}{23}$	$\frac{0,30}{0,50}$	$\frac{0,32}{0,44}$

*) «-» – у бік низьких частот;
«+» – у бік високих частот.

**) Контроль – відповідний поліметалокремнезем без обробки органічним розчинником на стадії дозрівання.

Необхідно підкреслити, що смуга поглинання σ_{as} (Si–O) 470см⁻¹ досить чутлива до структурних змін у метало-сілоксановому скелеті усіх синтезованих полімерів. Змінення її напівширини ($\Delta v_{1/2}$) і оптичної густини (D), пов'язано зі зміцненням зв'язку Si–O в угрупованнях Si–O–Si і Si–O–Co після термообробки добутих ксерогелів при 900°C, що досить добре корелюється з аналізом смуги поглинання v_{as} (Si–O) 800см⁻¹ (табл. 2, 3).

Природа органічних розчинників, які були використані для обробки гідрогелів кремнеземів, легованих атомами Нікелю і температура термообробки також значною мірою впливає на характер кінцевих продуктів. Найбільшою мірою це характерно для полінікелькремнеземів, гідрогелі яких були оброблені метилетилкетону і диметилформамідом. В ІЧ-спектрах цих продуктів спостерігалось зміщення смуги поглинання v_{as} (Si–O) 1093 см⁻¹ на 20 см⁻¹ у бік низьких частот і 14 см⁻¹ у бік високих частот відповідно. Це вказує на те, що за наявності зазначених розчинників переважно утворюються ендоскелетні структури. У разі використання ацетону і 2-пропанолу переважно утворюються екзоскелетні полінікелькремнеземи, що підтверджується незмінним положенням аналізованої смуги поглинання. Застосування 2-етоксипропанолу приводить до одно-

часного утворення як ендо-, так і екзоскелетних полінікелькремнеземів. Після їхньої термообробки при 900°C протягом 3,5 год. зміщення смуги поглинання v_{as} (Si–O) 1093 см⁻¹ в спектрах більшості полінікелькремнеземів різко знижується і має складний характер. У спектрах полінікелькремнеземів, добутих з використанням метилетилкетону, диметилформаміду і 2-етоксипропанолу зміщення смуги поглинання v_{as} (Si–O) 1093 см⁻¹ змінюється від 20 см⁻¹ (у бік низьких частот) до 7 см⁻¹ (у бік високих частот), від 14 см⁻¹ (у бік високих частот) до 6 см⁻¹ (у бік низьких частот) і від 7 см⁻¹ (у бік низьких частот) до 0 см⁻¹ відповідно. Це вказує на утворення, переважно, екзоскелетних угруповань Si–O–Ni. Застосування ацетону і 2-пропанолу стабілізує первинну структуру в усьому інтервалі температур від 120°C до 900°C, про що свідчить незмінне положення смуги поглинання v_{as} (Si–O) 1093 см⁻¹. Стабільність напівширини ($\Delta v_{1/2}$) і оптичної густини (D) підтверджує стійкість структури кінцевих полінікелькремнеземів (табл. 1).

Зміщення смуги поглинання v_{as} (Si–O) 800 см⁻¹ вказує на те, що вже протягом перебігу гелі-золь синтезу починаються структурні змінення сілоксанового скелету полінікелькремнезему. Після термообробки при 120°C, залежно від природи органічного розчинника, спостерігається зміщення зазначеної смуги поглинання від 0 до 22 см⁻¹ (у бік низьких частот). Напівширина цієї смуги свідчить про те, що в утворенні сілоксанової структури беруть участь силіційокисигенові ланцюги і цикли різного розміру (після термообробки при 120°C, залежно від природи розчинника, змінення $\Delta v_{1/2}$ досягає 30 %).

За високих температур термообробки (до 900°C) ці змінення збільшуються до 40%, особливо у полінікелькремнеземів, добутих за наявності кетону. Активна перебудова кремнеземного і металокремнеземного скелету підтверджується також зміненням оптичної густини смуги поглинання валентних коливань v_{as} (Si–O) 800 см⁻¹ і усіх оптичних характеристик смуги поглинання деформаційних коливань σ_{as} (Si–O) 470 см⁻¹ (табл. 4).

Усі ці дані підтверджують припущення, що формування структури полінікелькремнеземів у широкому інтервалі температур (від 120°C до 900°C) значною мірою залежить від природи органічного розчинника, якій був використаний для обробки гідрогелів полінікелькремнеземів.

Вплив органічного розчинника на характер структур, що утворюються на другій стадії синтезу, пов'язаний також із загальною високою чутливістю металокремнеземних структур до зовнішніх чинників у межах температурного інтервалу їхнього формування (як у рідкій фазі, так і на стадії вологого гідрогелю, що містить значну кількість води і етанолу). Важливе значення мають і такі специфічні властивості органічного розчинника, як реакційна здатність, донорно-акцепторні властивості, молекулярний об'єм, діелектрична проникність, здатність сорбуватися гелем, стеричні чинники, тощо.

Етилсилікатні гелі є просторовими кластерами і мають тривимірну структуру, що складається з фрагментів олігомерного типу. Гелі, добути з водних розчинів, утримують гідроксильні групи на поверх-

ні, а воду і вуглеводневі залишки, у вигляді включень, – усередині остову кремнезему. Напевно, органічний розчинник активно сорбується гідрогелем усередині клатратів і у разі підвищення температури – вилучається разом з водою і залишковими органічними фрагментами. Всі ці перетворення, залежно від природи органічного розчинника, різною мірою сприяють активації кінцевої структури.

Багатофакторність досліджуваних систем визначає характер металокремнеземів, що утворюються за різних умов протягом процесу синтезу. Були вивчені термоперетворення і сорбційна здатність синтезованих поліметалокремнеземів при 98 % вологості. Встановлено, що після термообробки при температурі 900°C протягом 3,5 год. на рентгенівських дифрактограмах більшості поліметалокремнеземів з'являються чіткі лінії, які ідентифіковані за раніше описаною методикою [19].

Характер фаз, що утворюються, і кількісні співвідношення між ними визначаються природою перехідного металу і органічного розчинника, яким були оброблені гідрогелі. Так, у разі легування кремнеземної матриці атомами Кобальту, кристалізація у системі практично відсутня (на рентгенівських дифрактограмах контрольних зразків присутня лише одна слабка лінія неідентифікованої фази – d 0,318 нм). Проте, після обробки полікобальтокремнеземних гідрогелів органічними розчинниками, ступінь кристалізації цієї системи різко зростає (табл. 5). Відносно основної фази – кварцу – інтенсивність дифракційних максимумів (I/I_0 , %) після термообробки при 900°C змінюється, залежно від розчинника, в такому порядку: ацетон (100 %) > метилетилкетон (93,8 %) > 2-пропанол (93,7 %) > диметил-формамід (78,1 %) > 2-етоксиетанол (41,8 %) >> контроль (0,0 % – рентгеноаморфний).

Наявність у кремнеземній структурі атомів Нікелю посилює кристалізацію контрольних полінікелькремнеземів, але після обробки їхніх гідрогелів органічними розчинниками, навпаки, кристалізація послаблюється (табл. 5). В цьому разі інтенсивність дифракційних максимумів (I/I_0 , %) відносно основної фази – γ - тридиміту – після дії розчинників знижується в ряду: контроль (100 %) > ацетон (82,5 %) > 2-етоксиетанол (68,7 %) > метилетилкетон (25,8 %) > диметилформамід (22,5 %) > 2-пропанол (0,0 % – рентгеноаморфний).

Отже, можна констатувати, що кристалізація поліметалокремнеземів, легуваних атомами Кобальту і Нікелю залежить від природи перехідного металу. Якісний і кількісний склад фаз (за умов термообробки 900°C, протягом 3,5 год.) на стадії гідролітичної полісоконденсації залежить від природи легуючого металу і від природи органічного розчинника при обробці гідрогелів. Природа органічного розчинника істотно впливає на структурно-сорбційні характеристики поліметалокремнеземів, що підтверджується величиною сорбційного водопоглинання після їхньої термообробки як при 120°C, так і при 900°C.

Таблиця 5 – Змінення інтенсивності характеристичних максимумів (I/I_0 , %) на дифрактограмах поліметалокремнеземів (Co, Ni) після термообробки при 900°C

Міжплощинна відстань, d , нм	Мінерал	I/I_0 , %					
		2-пропанол	2-етоксиетанол	ацетон	метилетилкетон	диметилформамід	Контроль**)
Полікобальтокремнезем							
0,408	γ – тридиміт	-	93,7	-	-	-	-
0,343	γ – тридиміт	78,2	56,2	71,8	78,4	-	-
0,292	α – кристобаліт	-	24,9	-	-	-	-
0,280	γ – тридиміт	71,9	53,1	84,7	78,2	78,2	-
0,253	α – кристобаліт	49,9	49,9	37,5	31,2	46,8	-
0,245	Кварц	93,7	41,8	100,0	93,8	78,1	-
0,175	β – кристобаліт	-	65,5	81,3	71,9	71,9	-
Полінікелькремнезем							
0,343	γ – тридиміт	-	-	-	8,7	6,3	-
0,245	Кварц	8,7	43,7	50,0	16,3	16,5	58,7
0,208	γ – тридиміт	-	68,7	82,5	25,8	22,5	100,0
0,149	β – кристобаліт	-	21,3	37,5	-	-	37,5
0,125	Кварц	-	12,5	12,5	-	-	10,0

***) Контроль – відповідний поліметалокремнезем без обробки органічним розчинником на стадії дозрівання.

Після термообробки при 120°C і експозиції протягом 7 діб при 98 %-ної вологості сорбційне водопоглинання поліметалокремнеземів (окрім контрольних) знаходиться в межах 10,8–29,6 %. Проте, у разі використання 2-етоксиетанолу сорбційне водопоглинання підвищується від 33,8 до 51,2 % (табл. 6), що обумовлено частковою заміною угруповань Si-OEt на більше гідрофільні Si-O-CH₂-CH₂-OEt [16].

Отже, можна констатувати, що дозрівання гідрогелів усіх синтезованих поліметалокремнеземів у середовищі досліджених органічних розчинників приводить до зниження їхнього сорбційного водопоглинання після термообробки як при 120°C, так і при 900°C, порівняно з контрольними зразками (табл. 6). Це, напевно, пов'язано зі зменшенням ефективного радіусу пір і їх кількості, а також зниженням відкритої пористості і питомої поверхні в гелях.

Таблиця 6 – Сорбційне водопоглинання *W* поліметалокремнеземів (Co, Ni) після термообробки при 120°C (чисельник) і 900°C (знаменник)

Розчинник	<i>W</i> , % (час експозиції 7 діб)	
	Co	Ni
Контроль **)	$\frac{43,5}{8,9}$	$\frac{33,3}{5,4}$
(CH ₃) ₂ CHOH	$\frac{22,2}{9,1}$	$\frac{19,6}{4,5}$
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OH	$\frac{45,1}{8,8}$	$\frac{51,2}{4,8}$
CH ₃ COCH ₃	$\frac{20,7}{6,8}$	$\frac{21,9}{22,4}$
CH ₃ COC ₂ H ₅	$\frac{23,9}{8,9}$	$\frac{21,1}{3,8}$
HCON(CH ₃) ₂	$\frac{22,7}{8,3}$	$\frac{20,2}{2,9}$

***) Контроль – відповідний поліметалокремнезем без обробки органічним розчинником на стадії дозрівання.

Отже, нами встановлено, що за підвищених температур кристалізацію і фазовий склад первинної аморфної структури поліметалокремнеземів з атомами перехідних металів (Co, Ni) в умовах гетерогенного (без органічного розчинника) золь-гель синтезу, можна регулювати вибором органічних розчинників відповідної природи на завершальній стадії дозрівання їхніх гідрогелів.

ВИСНОВКИ. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що природа органічного розчинника (протонодонорних спиртів, протоноакцепторних кетонів і неполярного диметилформаміду) на стадії обробки гідрогелів зумовлює подальші перетворення первинних структур поліметалокремнеземів за високих температур, добутих золь-гель методом з етилсиліката-40 і CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O.

Методом рентгенофазного аналізу доведено, що характер фаз, що утворюються в структурі поліметалокремнеземів і кількісне співвідношення між ними визначаються атомним номером перехідного металу і природою органічного розчинника на стадії обробки гідрогелів.

Методом рентгенофазного аналізу підтверджено, що термообробка полікобальто- і полінікелькремнеземів при 900°C протягом 3,5 год. (після дозрівання їх гідрогелів в середовищі органічних розчинників) приводить переважно до утворення кварцу і γ-тридиміту відповідно.

ЛІТЕРАТУРА

1. Нанохімія, Наносистеми, Наноматеріали / С.В. Волков, Е.П. Ковальчук, В.М. Огенко, О.В. Решетняк. – Київ: Наук. Думка, 2008. – 424 с.

2. Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Application // Ed. S. Sakka., V.J. Processing. – New York: Kluwer Acad Publ., 2005. – 680 p.

3. Briaker C., Scherer G. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry Processing. – New York: Academic Press, 2005. – 462 p.

4. Schneller T., Waser R., Kosee M. Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. - New York: Springer, 2013. – 785 p.

5. Sakka S. Sol-Gel Science // New York: Kluwer Acad Publ., 2006. – 432 p.

6. Yong S. Sol-Gel Science for Ceramic Materials // Material Matters/ – 2006. N1/ – PP. 8–32.

7. Шилова О. А. Наноразмерные пленки, получаемые из золь-гель на основе тетраэтоксисилана и их применение в планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров // Физ.и хим. стекла. – 2005. – Т. 31, № 2. – С. 270–294.

8. Шилова О.А. Формирование гибридных органо-неорганических материалов золь-гель методом // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С. 248–253.

9. Шилова О.А., Шилов В.В. Нанокпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства, Применение. // Наносистемы. Наноматериалы, Нанотехнологии. Сб. научн. трудов под ред. акад. А.П. Шпака. – Т. 1, № 1. – Киев: Академперіодика, 2003. – С. 79–83.

10. Шилова О.А., Хашковский С.В. Золь-гель метод получения композиционных стекловидных и стеклокерамических пленок на основе неорганических полимеров // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2001. – Т. 6, № 2. – С. 64–70.

11. Шилова О.А., Хашковский С.В., Кузнецова Л.А. Проблемы золь-гель синтеза композиционных стеклокерамических материалов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2001. – № 1. – С. 68–74.

12. Шалыгина О.В., Одинцова А.П. Основные принципы окрашивания силикатных защитных покрытий // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» – Харьков: Оригинал. 2013. – С. 90–92.

13. Структурные превращения аморфного диоксида кремния, полученного золь-гель методом в различных реакционных средах, при повышенных температурах / В.А. Сви́дерский, М.Г. Воронков, С.В. Клименко, В.С. Клименко // ЖПХ. – 1999. – Т. 72, № 10. – С. 1600–1607.

14. Кристалічні перетворення поліборосилоксанів у процесі золь-гель синтезу / В.В. Малишев, С.В. Клименко, В.С. Клименко, В.Н. Руденко // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 7. – С. 19–23.

15. Поліморфні перетворення полістронціосилоксанів за умов золь-гель процесу / В.В. Малишев, С.В. Клименко, В.С. Клименко, В.Н. Руденко // Укр. хим. журн. – 2013. – Т 79, № 8. – С. 91–95.

16. Влияние природы аниона кислоты на состав, структуру и свойства полиалкоксикупрасилоксанов, получаемых золь-гель методом / В.А. Свицерский, С.В. Клименко, В.С. Клименко, Д.Н. Быстров // ЖНХ. – 2003. – Т. 48., № 1. – С. 105-108.

17. Дядин Ю.Л. Супрамолекулярная химия: кластерные соединения. М.: химия, 2008. – 232 с.

18. Немырин А.В. Ван-дер Ваальсовы кластеры. – М.: Химия, 2001. – 185 с.

19. Горшков В.С. Химия силикатов и других вязущих веществ. – М.: Высш. шк., 1998. – 400 с.

SILICON DIOXIDE DOPED BOTH BY COBALT AND NICKEL ATOMS: SOL-GEL SYNTHESIS AND STRUCTURE FORMATION

L. Bogdanovich, D.-M. Bruszkova, S. Klimenko, V. Klimenko, V. Malyshev

Open International University of Human Development «Ukraine», Engineering and Technology Institute
vul. Lvivs'ka, 23, Kyiv, 04071, Ukraine. E-mail: victor_malyshev@mail.ru

Purpose. The aim of the present study was the development of the processes of synthesis of new materials with fundamentally different quality characteristics based on modern ultrastructural (high) technologies including the sol-gel method. The purpose of the study was to substantiate the method of directed regulation of formation of structure of silicon dioxide doped with atoms of cobalt and nickel during the processing of their hydrogels by organic solvents at the stage of maturation. Hydrogels were obtained by sol-gel method in aqueous medium under basic (NH₄OH) catalysis. **Methodology.** Polysilica-metallic compounds were synthesized by the process of hydrolytic polycondensation of ethylsilicate-40 with transition metals (Co, Ni) chlorides under the conditions of basic (NH₄OH) catalysis. Their composition, structure, and properties (including crystalline transformations at high temperatures and water absorption capacity) were studied by IR-spectroscopy and X-ray phase analysis methods. **Originality.** At the first stage of the synthesis, "ethylsilicate-40" (ES-40; partially hydrolysed tetraethoxysilane) polycondensation reaction with chlorides of transition metals (cobalt and nickel) results in the formation of polymer structures (polysilica-metallic compounds) made from groups Si-O-M-O (where M - metal atom). They also contain the corresponding organic fragments formed by the condensation reaction of silano- and ethoxy-groups of matrix. In the second stage, during the processing of obtained hydrogels by organic solvents, the processes are proceeding of formation of polymeric inclusion "host-guest" structures: into the polysilica-metallic gel structure ("host"), molecules are inbuilt of more volatile substance - organic solvent ("guest") leading to the formation of clathrates. The nature of the organic solvent and heat treatment temperature define also the spatial organization of siloxane structure of polysilica-metallic compounds doped with atoms of cobalt. Nature of organic solvents used for the treatment of polysilica-metallic hydrogels doped with atoms of nickel and heat treatment temperature have also great effects on the nature of end products. Effects of organic solvent onto the nature of the structures formed during the second stage of the synthesis are also associated with overall high sensitivity of polysilica-metallic structures to external factors within the temperature range of their formation (both in the liquid phase and at the stage of wet hydrogel containing a significant amount water and ethanol). Of importance are also such specific properties of organic solvent as reactivity, donor-acceptor properties, molecular volume, dielectric constant, the ability to be absorbed by gel, steric factors etc. **Practical value.** The infrared spectroscopy results showed that the nature of the organic solvent (proton donor alcohols, proton acceptor ketones, and non-polar dimethylformamide) used for hydrogels processing leads to further primary structure transformations at high temperatures of polysilica-metallic compounds obtained by sol-gel method from ES-40 and CoCl₂·6H₂O or NiCl₂·6H₂O. X-ray phase analysis results proved that the nature of the phases formed in the structure of polysilica-metallic compounds and the proportion between them are defined by transition metal atomic number and by the nature of the organic solvent used at the hydrogels processing stage. X-ray phase analysis data have also confirmed that thermal processing of polysilica-cobalt and polysilica-nickel compounds at 900°C during 3.5 h leads to the formation of quartz and γ-tridymite, respectively.

Key words: Polysilica-metallic compounds, sol-gel synthesis, hydrogel, polysilica-cobalt, polysilica-nickel.

REFERENCES

1. Volkov, S., Kovalchuk, E.P., Ogenko, V.M., Reshetnyak, O.V. (2008), *Nanohimia: Nanosystemy: Nanomaterialy* [Nanotechnology: Nanosystems: Nanomaterials], Naukova dumka, Kiev, Ukraine.

2. Sakka, S. and Processing, V.J. (2005), *"Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Application"*, Kluwer Acad Publ., New York, USA.

3. Briaker, C., Scherer, G. (2005), *"Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry Processing"*, Academic Press, New York, USA.

4. Schneller, T., Waser, R., Kosee, M. (2013) *"Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films"*, Springer, New York, USA.

5. Sakka, S. (2006), *"Sol-Gel Science"*, Kluwer Acad Publ., New York, USA.

6. Yong, S. (2006), "Sol-Gel Science for Ceramic Materials", *Material Matters*, no. 1, pp. 8–32.

7. Shilova, O.A. (2005), "Nanoscale films produced from sols based on tetraethoxysilane and their application in planar technology of manufacturing semiconductor gas sensors", *Physics chem. glass*, vol. 31, no. 2, pp. 270–294.

8. Shilova, O.A. (2002), "Formation of organic-inorganic hybrid materials by sol-gel method", *Voprosy khimii i khimicheskoy technologii*, no. 3, pp. 248–253.
9. Shilova, O.A., Shilov, V.V. (2003), "Hybrid nanocomposite oxide and organic-inorganic materials produced by sol-gel method. Synthesis. Properties, Applications, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnology", *Zbirnyk naukovykh prac akad. A.P. Shpaka*, vol. 1, no. 1, pp. 9–83.
10. Shilova, O.A. and Hashkovsky, S.V. (2001), "The sol-gel method for obtaining composite glassy and glass-ceramic films based on inorganic polymers", *Mater. Tekhnol. Instr.*, vol. 6, no. 2, pp. 64–70.
11. Shilova, O.A., Hashkovsky, S.V. and Kuznetsova, L.A. (2001), "Problems of the sol-gel synthesis of composite glass-ceramic materials", *Voprosy khimii i khimicheskoy technologii*, no. 1, pp. 68–74.
12. Shalygina, O.V. and Odintsov, A.P. (2013), "Basic principles staining silica coatings", *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii «Tehnologiya i primeneniye ogneporov i tehnicheskoy keramiki v promyshlennosti [Proceedings of the International Scientific Conference "Technology and the use of refractory materials and technical ceramics in industry"]*, Original, Kharkiv, pp. 90–92.
13. Svidersky, V.A., Voronkov, M.G., Klimenko, S.V. and Klimenko, V.S. (1999), "Structural transformation of amorphous silica produced by sol-gel method under different reaction, at elevated temperatures", *Zhurn. Pril. Khim.*, vol. 72, no. 10, pp. 1600–1607.
14. Malyshev, V.V., Klimenko, S.V., Klimenko, V.S. and Rudenko, V.N. (2013), "Polyborosiloxanes crystal structure transformations during the sol-gel synthesis process", *Ukr. Khim. Zhurn.*, vol. 79, no. 7, pp. 19–23.
15. Malyshev, V.V., Klimenko, S.V., Klimenko, V.S. and Rudenko, V.N. (2013), "Polimorphic transformations of polystrontiosiloxanes under sol-gel process conditions", *Ukr. Khim. Zhurn.*, vol. 79, no. 8, pp. 91–95.
16. Svidersky, V.A., Klimenko, S.V., Klimenko, V.S. and Bystrov, D.N. (2003), "Influence of the nature of the acid anion to the composition, structure and properties of polyalkoxycuprasiloxanes obtained by sol-gel method", *Zhurn. Neorg. Khim.*, vol. 48, no. 1, pp. 105–108.
17. Dyadin, U.L. (2008), *Supramolekulyarnaya khimiya: klasterne soedineniya [Supramolecular chemistry: cluster compounds]*, Khimiya, Moscow, Russia.
18. Nemirin, A.B. (2001), *Van-der Vaalsovie klasteri [Van der Waals clusters]*, Khimiya, Moscow, Russia.
19. Gorshkov, V.S. (1998), *Chimiya silikatov i drugih vyguschih veschestv [Chemistry of silicates and other binders]*, Vishay shkola, Moscow, Russia.

Стаття надійшла 20.04.2016