Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи

Cerand

Шамсутдинова Анастасия Нафисовна

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ И ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА, КРЕМНИЯ И НИКЕЛЯ

02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель доктор технических наук, профессор Козик Владимир Васильевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ СВОИСТВАХ ТИТАН- И КРЕМНИИСОДЕРЖАЩИХ
ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, СИНТЕЗЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ
МОДИФИЦИРОВАНИЯ
1.1 Функциональные материалы на остове титан- и кремниисодержащих
оксидных систем: структура, свойства, области применения 15
1.1.1 Свойства и области применения наноструктурированных
материалов на основе SiO ₂ 16
1.1.2 Свойства и области применения наноструктурированных
материалов на основе ТіО ₂
1.1.3 Модифицирование наноструктурированных материалов на основе
диоксида титана
1.1.4 Свойства и области применения наноструктурированных
материалов на основе TiO ₂ -SiO ₂
1.1.5 Свойства и области применения наноструктурированных
материалов на основе систем TiO ₂ -SiO ₂ -M _x O _y (где М – d-металл)26
1.2 Современные подходы формирования наноструктурированных
оксидных материалов
1.2.1 Темплатный синтез оксидных наноструктурированных материалов
с пористой структурой
1.2.2. Золь-гель технология для получения наноразмерных оксидных
материалов 35
1.3 Влияние природы полложек на физико-химические свойства
1 4 Постановка цели и залан исспедования 47
ΓΠΑΒΑ 2 ΧΑΡΑΚΤΕΡИСТИКА ИСХОЛНЫХ ΜΑΤΕΡИΑΠΟΒ ΜΕΤΟΠΗ
ИССЛЕЛОВАНИЯ И МЕТОЛОЛОГИЯ РАБОТЫ 50
2.1 Физико-химические свойства исходных веществ. Подготовка
подложек
2.2 Получение наноструктурированных материалов из золей –
прекурсоров оксидных систем на основе TiO_2 SiO ₂ NiO 51
2.3 Метолы исследования титан- кремний и никельсодержащих золей 52
2.3 Metodali neenedobalinin futuri , kpeminin n inkenbeodepikultuk sonen. 52
2.3.1 П УЛИГ СПСКГРОСКОПИЯ
2.3.2 Метод потенциомстрии
2.5.5 метод вискозиметрии
2.5.4 Metod shekipowopesa
2.5.5 метод малоуглового рентгеновского рассеяния

2.4 Методы исследования наноструктурированных оксидных материалов.
2.4.1 Метод эллипсометрии
2.4.2 Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) 54
2.4.3 Рентгеновское дифракционное исследование
2.4.4 Метод БЭТ
2.4.5 Растровая электронная микроскопия
2.4.6 3D микротомография
2.4.7 Метод ИК-спектроскопии 57
2.4.8 Термический анализ 57
2.4.9 Исследование каталитической активности
2.4.10 Биотестирование
2.5 Методология работы
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНО УСТОЙЧИ-
ВЫХ ЗОЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВОСПРОИЗВОДИМЫМИ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИМИ СВОИСТВАМИ
3.1 Влияние равновесных химических процессов в $C_4H_9OH-H_2O-HCI$ на
агрегативную устойчивость золей – прекурсоров TiO_2
3.2 Влияние концентрационных соотношений компонентов на
агрегативную устоичивость золеи – прекурсоров оксидных систем
$a \operatorname{IiO}_2 - b \operatorname{SiO}_2 - c \operatorname{NiO} \dots 68$
3.3 Формирование и рост частиц в процессе созревания титан-, кремний-,
никельсодержащих золей
3.4 Применение стабильных золей для получения наноструктурированных
оксидных материалов с воспроизводимыми оптическими характеристиками
Выводы по главе 3
ІЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОИСТВ НАНО- СТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИЛОВ
ТИТАНА КРЕМНИЯ И НИКЕЛЯ 84
4.1 Выбор составов лля исследования
4.2 Процессы формирования оксидных систем TiO ₂ , TiO ₂ -SiO ₂ , TiO ₂ -NiO.
TiO_2 -SiO ₂ -NiO их фазовый состав и структура
4.3 Физико-химические свойства оксилных систем TiO ₂ . TiO ₂ -SiO ₂ .
TiO_2 -NiO. TiO_2-SiO_2-NiO на поверхности стекловолокнистого материала
Выволы по главе 4
ГЛАВА 5 ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ ТіO ₂ -SiO ₂ -NiO НА
СТЕКЛОВОЛОКНИСТОМ НОСИТЕЛЕ

5.3 Биологическая	безопасность	каталитическ	и активных	
композиционных матери	алов на основе око	сидных систем	TiO ₂ , TiO ₂ –SiO ₂ ,	
TiO ₂ –NiO, TiO ₂ –SiO ₂ –NiO	Э на поверхности ст	екловолокнисто	го материала 117	
Выводы по главе 5				
СПИСОК УСЛОВНЫХ (ЭБОЗНАЧЕНИЙ И (СОКРАЩЕНИЙ		
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	•••••			
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВА	\ННОЙ ЛИТЕРАТУ	/РЫ		
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт	об испытании	результатов	диссертации в	
ООО «Золотарь»	•••••			
	•••••			
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт	об использован	ии результато	в кандидатской	
диссертационной работы в Институте катализа СО РАН 146				
ПРИЛОЖЕНИЕ В Распр	еделение элементов	з по поверхност	ти стекловолокна	
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Микр	юфотографии комп	юзиционных ма	атериалов после	
катализа				

введение

Актуальность работы

В настоящее время стекловолокнистый материал силикатного происхождения за счет высокой термической устойчивости, механической прочности, низких значений гидравлического сопротивления, а также гибкости зарекомендовал себя в качестве перспективного носителя для различных оксидных компонентов, в частности на основе диоксида титана.

Диоксид титана обладает совокупностью свойств, которые определяют его современную значимость: научную химическая стабильность, биологическая безопасность, фоточувствительность, каталитическая активность. Его применяют не только как индивидуальное соединение, но и как активный оксидный компонент, наносимый на поверхность подложек различной природы, что позволяет получать защитные покрытия, а также различные функциональные материалы (катализаторы, панели сенсоров и образом, солнечных элементов). Таким актуальной темой научных исследований является получение наноструктурированных композиционных материалов на основе диоксида титана на поверхности стекловолокна.

Анатаз является кристаллической модификацией диоксида титана, которая характеризуется самой высокой каталитической активностью. Но в связи с метастабильностью, под действием термической обработки при температуре > 450 °C, анатаз легко переходит в рутил. Поэтому главным аспектом при формировании каталитически активных материалов на основе диоксида титана является повышение стабильности структуры анатаза. Исследования показывают, что стабилизировать анатаз возможно при формировании кристаллитов диоксида титана размером не более 32 нм. Этого можно достигнуть введением в состав диоксида титана добавок, таких как диоксид кремния и оксида d-металла, в частности оксида никеля. Кроме того, введение оксида переходного металла приводит к увеличению каталитической активности получаемых материалов.

Для получения новых наноструктурированных материалов на основе оксидов сложного состава актуально использовать золь-гель метод. Золь-гель синтез обладает преимуществами по сравнению с другими методами получения наноразмерных материалов, так как позволяет обеспечивать высокую чистоту синтезируемого продукта И регулировать его микроструктуру. Он расширяет возможности синтеза наносистем, при существенном снижение температуры ИХ формирования, высокой химической однородности за счет равномерного распределения компонентов в золе. Однако, ввиду чувствительности получаемой коллоидной системы к факторам (концентрация воды, рН-среды и различным дp), синтез В гомогенного затруднен. связи ЭТИМ необходим подбор золя С концентрационных соотношений компонентов золя, порядка и времени их смешения, что будет способствовать формированию однородной агрегативно устойчивой системы.

Актуальность работы заключается в необходимости проведения комплексных исследований процессов золь-гель синтеза наноразмерной оксидной системы TiO₂–SiO₂–NiO на поверхности стекловолокнистого носителя. Установленные зависимости структуры, физико-химических свойств получаемых материалов позволят разработать способ получения нового наноструктурированного композиционного материала перспективного в области катализа.

Работа является частью исследований, проводимых Томском В государственном университете по САЕ института «Умные материалы и технологии», ПО созданию перспективных каталитически активных работа материалов. Диссертационная выполнялась В рамках Государственного задания Минобрнауки РФ, тема 11.801.2014/K N⁰ «Создание фундаментальных основ получения нанокристаллических и стеклообразных материалов для катализа и биомедицины методами «мягкой химии»», при поддержке российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 15-33-51087 «Исследование процесса формирования и

роста частиц в пленкообразующих растворах, как прекурсоров для катализаторов на основе стекловолокнистых материалов». Тематика исследований соответствует приоритетным направлениям развития науки и техники Российской Федерации – «Новые материалы и химические технологии».

Степень разработанности темы

Исходя из литературных источников, результаты исследований процессов формирования наноразмерной оксидной системы TiO_2 – SiO_2 –NiO по золь-гель технологии, закрепленной на поверхности стекловолокнистого носителя, а также данные о влиянии условий ее формирования на структуру, физико-химические свойства отсутствуют.

На кафедре неорганической химии ТГУ Кузнецовой С.А., Борило Л.П., Бричковым А.С. и др. проведены детальные исследования получения оксидных систем золь-гель методом. Детально исследованы процессы протекающие при поликонденсации алкоксидов титана и кремния. Изучены функциональные свойства оксидных систем на поверхности подложек различной природы. Полученные результаты требуют дополнительных исследований условий получения оксидных систем с воспроизводимыми физико-химическими свойствами.

Внедрение результатов

Полученные композиционные материалы апробированы в лабораториях Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и Сибирского научноисследовательского института сельского хозяйства и торфа, а также на опытном производстве ООО «ЗОЛОТАРЬ» (акты испытаний представлены в приложениях А–Б диссертационной работы).

Объекты исследования

Золи на основе бутанола, воды, соляной кислоты, хлорида никеля, тетраэтоксисилана, тетрабутоксититана; тонкие пленки и дисперсные системы на основе оксидов титана, кремния и никеля на поверхности

монокристаллического кремния и стекловолокнистого материала, соответственно.

Предмет исследования

Физико-химические процессы формирования наноструктурированных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля, закрепленных на поверхности стекловолокнистого носителя.

<u>Цель работы</u> – заключалась в исследовании процессов получения наноструктурированных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля золь-гель методом из агрегативно устойчивых золей и установлении взаимосвязи между условиями синтеза, составом, структурой, размерными факторами и физико-химическими свойствами получаемых материалов на стекловолокнистом носителе.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

• установить составы агрегативно устойчивых титан-, кремний- и никельсодержащих золей и влияние процессов, протекающих в исходных растворах C₄H₉OH–H₂O–HCl–NiCl₂ на их сиабильность; определить временные интервалы реологической стабильности золей при различных концентрациях воды, соляной кислоты, хлорида никеля и тетраэтоксисилана;

 исследовать зависимость изменения размера частиц, формирующихся в титан-, кремний- и никельсодержащих золях в процессе гидролиза и поликонденсации тетрабутоксититана от состава и времени созревания растворов;

 исследовать зависимость фазового состава, структуры и размера титан-, кремний- и никельсодержаших оксидных систем от соотношения их составляющих компонентов;

 установить влияние состава оксидных титан-, кремний- и никельсодержаших наноструктурированных материалов на их физикохимические свойства, и каталитическую активность в реакции окисления нгептана; • рассмотреть возможности практического применения полученных наноструктурированных материалов, как катализаторов в реакции окисления предельных углеводородов, разработать способ получения наноструктурированных материалов состава TiO₂–SiO₂–NiO на поверхности стекловолокнистого носителя.

Научная новизна

1 Установлено, что для повышения агрегативной устойчивости никельсодержащих золей, титан-, кремний-, введение смеси тетрабутоксититана с тетраэтоксисиланом в солянокислый раствор хлорида никеля в бутиловом спирте необходимо производить после наступления в нем химического равновесия. Золи приобретают стабильные значения вязкости в течение первых 5-6 часов после их приготовления и сохраняют ее 125 часов. Показано, течение золей В что введение В состав тэтраэтоксисилана концентрацией от 1,5·10⁻² до 4,5·10⁻² моль/л сокращает временной интервал реологической стабильности титан-, никельсодержаших золей до 50 ч.

2. Кривые рентгеновского рассеяния частиц стабильных титан-, кремний и никельсодержащих золей, описанные с использованием цилиндрического формфактора, свидетельствуют о формировании в полученных золях частиц несферической формы, с диаметром цилиндра 14 Å и длиной до 100 Å.

3. Формирование оксидной системы TiO₂–SiO₂–NiO происходит при нагревании титан-, кремний и никельсодержащих гелей до 600 °C, и сопровождается удалением воды, хлороводорода, продуктов разложения и окисления этокси- и бутоксигрупп.

4. Впервые получены наноструктурированные композиционные материалы, на основе микропористых оксидов TiO_2 , TiO_2 –NiO и TiO_2 –SiO₂–NiO на поверхности стекловолокнистого носителя, что приводит к увеличению суммарного значения удельной поверхности материала от 0,3 до 2,5 см²/г для TiO_2 и TiO_2 –SiO₂–NiO, а для TiO_2 –NiO до 4,4 см²/г, и

увеличению его каталитической активности, что подтверждено на модельной реакции окислении н-гептана.

<u>Теоретическая значимость работы</u>

Расширены представления процессах 0 золь-гель синтеза наноструктурированных композиционных материалов на основе тройной оксидной системы TiO₂-SiO₂-NiO на поверхности стекловолокнистого с учетом повышения степени воспроизводимости физиконосителя химических свойств получаемого материала. Обобщены знания о текстурных каталитической характеристиках И активности синтезируемык композиционных материалов в зависимости от их состава.

Практическая значимость работы

1. Установлены составы агрегативно устойчивых титан-, кремний- и никельсодержащих золей, для получения тонких пленок и дисперсных порошков сложной тройной оксидной системы *a*TiO₂-*b*SiO₂-*c*NiO; установлены зависимости толщины и показателя преломления пленок TiO₂ и TiO₂-NiO от содержания SiO₂ (в диапазоне от 0 до 30 мол.%). Полученные зависимости позволяют еще на стадии приготовления золя задавать необходимые (целевые) значения оптических параметров получаемых пленок.

2. Ha основе предложенных составов титан-. кремний-И никельсодержащих золей разработаны наноструктурированные композиционные материалы, где впервые удалось нанести оксидные системы титана с добавками переходных элементов основе диоксида на на поверхность стекловолокнистого носителя, что открывает новые возможности создания катализаторов новых поколений.

3. Полученные композиционные материалы предложено применять в реакции парциального окисления алифатических предельных углеводородов с целью получения кетонов и α-олефинов.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологическая основа исследований, проводимых рамках В диссертационной работы, заключалась в системном подходе к анализу современных исследований, установлении проблем в области создания новых наноструктурированных материалов на основе титан-, кремний и оксидных закрепленных никельсодержащих систем, на поверхности стекловолокнистого носителя с использованием эффективных методов исследования, определении путей их решения, реализации теоретического подхода в эксперименте и сравнение с известными аналогами.

Экспериментальные исследования по теме диссертационной работы выполнялись с использованием современных методов и аналитического оборудования (ЯМР-фурье спектрометр ASCEND 400 фирмы «Bruker», UV-2501 PC малоугловой спектрофотометр фирмы «Shimadzu», дифрактометр S3 MICRO «HECUS», эллипсометр SE 400 фирмы «Sentech», D8 фирмы «Bruker», 3Flex дифрактометр сорбционная установка производства «Micromeritics», микроскоп NVision 40 «Carl Zeiss», ИК-фурье спектрометр FTIR-8300 фирмы «Shimadzu», синхронный термоанализатор STA 449 С «Jupiter», совмещенный с масс-спектрометром QMS 403 D фирмы «Aëolos»). Испытания каталитической активности в реакции окисления нгептана полученных композиционных материалов проводили на каталитической установке проточного типа.

Личный вклад автора состоит в выявлении и обосновании актуальных направлений исследований диссертационной работы по результате анализа отечественной и зарубежной литературы и участие в постановке задач по теме исследований. Диссертант провела основную часть экспериментальных исследований самостоятельно, ею разработаны методики приготовления титан-, кремний- и никельсодержащих золей со стабильными реологическими свойствами, проведен синтез исследованных в работе материалов; автор принимал активное участие в интерпретации полученных

данных, осуществлял подготовку к публикации статей и патентных заявок на изобретение.

Соответствие паспорту научной специальности

Работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: методы неорганической химии включают синтез неорганических соединений различными способами, изучение их строения, химических превращений и свойств физическими и физико-химическими методами; фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; неорганические наноструктурированные материалы.

<u>Достоверность полученных результатов</u> обусловлена применением современных приборов и методов, сопоставлением полученных результатов с данными других исследований в области создания наноструктурированных материалов на основе оксидной системы $aTiO_2-bSiO_2-cNiO$ и апробацией результатов исследования на практике.

<u>Апробация работы.</u> По результатам диссертационных исследований были сделаны доклады на следующих всероссийских и международных конференциях:

Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (г. Суздаль, 2014 г), XII European Congress on Catalysis «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources» (г. Казань, 2015 г), XII Всеросийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов материалам» (г. Иваново, 2015 г.), В растворах К новым Х Всероссийская школа-конференция молодых ученных «Теоретическая и экспериментальная химия в жидкофазных систем (г. Иваново, 2015 г.), Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2015 г.), IX Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (г. Иваново, 2016 г.), ХХ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016 г.),

Положения, выносимые на защиту

1. Зависимость временных интервалов реологической стабильности титан-, кремний и никельсодержащих золей от времени смешения и концентрационных соотношений исходных компонентов.

2. Зависимость физико-химических функциональных И характеристик наноструктурированных композиционных материалов на основе титан-, кремний И никельсодержащих оксидных систем, закрепленных на поверхности стекловолокнистого носителя OT концентрационных соотношений компонентов в оксидной системе.

3. Зависимость каталитической активности наноструктурированных композиционных материалов на основе TiO_2 и оксидных систем TiO_2 –SiO₂, TiO_2 –NiO и TiO_2 –SiO₂–NiO на поверхности стекловолокнистиго носителя от их состава.

<u>Структура и объем диссертации.</u> Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка литературы из 167 наименований и 4 приложений. Диссертация изложена на 149 страницах, содержит 12 таблиц и 48 рисунков.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 1 статья в журнале, переводная версия которого индексируется Web of Science), 10 публикаций в сборниках материалов российских и международных конференций; получено положительное решение о выдаче патента РФ.

Благодарности. Автор благодарит кандидата химических наук, доцента кафедры неорганической химии Томского государственного университета

С.А. Кузнецову и кандидата технических наук А.С. Бричкова за постоянную помощь в работе, полезные советы и поддержку на протяжении всех этапов исследования. Автор выражает особую благодарность за поддержку и неоценимую И искреннюю помощь В планировании, получении И оформлении результатов диссертационной работы сотрудникам: лаборатории спектральных методов Института катализа СО РАН доктору химических наук, профессору Е.А. Паукштису; кандидату физико-математических наук Т.В. Лариной; лаборатории структурных методов – кандидату химических Ю.В. Ларичеву; сотрудникам лаборатории наук каталитических исследований Томского государственного университета за помощь В получении, обработке интерпретации результатов диссертационной И работы.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ТИТАН- И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, СИНТЕЗЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ

1.1 Функциональные материалы на остове титан- и кремнийсодержащих оксидных систем: структура, свойства, области применения

В особое последние годы место В исследованиях новых функциональных материалов занимает научное направление, связанное с пониженной размерностью получением И изучением веществ С И наноструктурированных материалов, К которым при дальнейшем рассмотрении мы будем относить: ультрадисперсные частицы, наночастицы, микрокластеры, тонкие пленки. Это связано с их свойствами, например, большая удельная поверхность, высокая сорбционная и каталитическая способность.

Наноразмерные материалы играют важную роль в современной технике. В нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные исследования по разработке просветляющих, отражающих [1], высоко цветных, электрохромных материалов [2], а также различных типов оптических фильтров. Широкий спектр современных методов исследования позволяет получить важные сведения о морфологии и свойствах поверхности тонкопленочных и дисперсных материалов, что способствует развитию наноструктурных композиций И расширению областей новых ИХ практического применения.

1.1.1 Свойства и области применения наноструктурированных материалов на основе SiO₂

Пленки SiO₂ обладают необходимым электрическим сопротивлением и защищают прибор от действия окружающей среды, стабилизируя его параметры. Известно, что с повышением температуры, плотность пленок SiO₂ заметно увеличивается вследствие спекания (полное спекание происходит при прогреве пленок до 500-650 °C) [3, 4]. В работе [5] нанесение пленки, полученной методом золь-гель синтеза, на поверхность титаната субмикронных бария повысило диэлектрическую частиц проницаемость материала на > 50 %. Этот эффект связан с образованием основных гидроксильных групп (бренстедовских центров) на поверхности наполнителя. способных взаимодействию слабокислыми к co гидроксильными группами в составе цианэтилового эфира поливинилового спирта, приводящему к улучшению совместимости между полимерной матрицей и наполнителем.

Пленки SiO₂ имеют невысокую термическую стойкость, но высокую световую прочность [6]. Свойства слоев SiO₂ существенно зависит от метода Плотность кремния. нанесения на поверхность слоев, полученных $2,2 \ r/cm^3$. примерно Диэлектрическая различными способами, равна постоянная слоев SiO₂, полученных различными методами, составляет при комнатной температуре от 3 до 4. Диэлектрическая прочность слоя SiO₂ лежит в пределах 10⁶-10⁷ В/см, но она резко понижается при наличии в пленке дефектов. Удельное сопротивление слоев SiO₂ в очень сильной степени зависит от их чистоты и от наличия или отсутствия в них различного рода дефектов. Для слоев, полученных термическим выращиванием в чистых условиях в кислороде и в парах воды, оно составляет 10¹⁵-10¹⁶ Ом см. Показана зависимость величины коэффициентов диффузии примесей в SiO₂ от условий получения слоя, от степени его чистоты, от наличия или отсутствия в нем дефектов. Экспериментально определенные величины

коэффициентов диффузии имеют большой разброс и очень сильно зависят от условий определения и от концентрации примесей в источнике [7].

Оксидные системы состава SiO₂–Fe₂O₃ обладают ненулевым поглощением при наложении магнитного поля, что позволяет использовать их в качестве материалов, поглощающих микроволновое излучение [8, 9].

На физико-химические свойства пленок существенно влияет ИХ микроструктура, управление которой возможно осуществлять при модифицировании пленок. Например, пористость пленок SiO₂ напрямую зависит от концентрации модифицирующей добавки. Установлено [10], что пленки SiO_2 с высоким содержанием 60 масс. % PtO_2 характеризуются высокой пористостью в сравнении с пленками содержащими 20 масс. % PtO₂. Авторы [11] исследовали физико-химические процессы формирования пленок SiO₂-Bi₂O₃ из пленкообразующих растворов. Полученные пленки характеризовались высокой адгезией к поверхности монокристаллического кремния и диэлектрической проницаемостью (2.43–7.89). Показатели преломления пленок принимают значения от 1.53 до 1.64.

Установлено [12], что при повышении содержания SiO₂ (IV) в композитных пленках CeO₂–SiO₂ снижается толщина получаемых покрытий, возрастает их равномерность по толщине, коэффициент пропускания в видимой области спектра и отношение [Ce³⁺]/[Ce⁴⁺]. Пленки CeO₂–SiO₂ на стеклянных и кварцевых подложках характеризуются небольшой толщиной (35 нм), высокими значениями коэффициента пропускания в видимой области спектра (90–98 %).

Большое внимание уделяется к оксидным пленкам SiO₂, модифицированных оксидами d-металлов, вызванное возможностью их применения в области создания сенсорных материалов [13].

Авторами работы [14] золь-гель методом получены тонкие пленки состава SiO₂–M_xO_y (где M – Mn, Fe, Co, Ni) на поверхности кремневых подложек. Подобраны оптимальные условия термической обработки для получения высокопористых оксидных пленок.

1.1.2 Свойства и области применения наноструктурированных материалов на основе TiO₂

Диоксид титана в природе встречается в трех кристаллических формах: рутил, анатаз и брукит. Наиболее устойчивой и распространенной формой считается рутил.

Структура решетки рутила.

Рутил представляет собой игольчатые кристаллы (рисунок 1.1.2). Пирамидальные кристаллы относятся к модификации анатаза. Кристаллы рутила и анатаза являются представителями тетрагональной сингонии, при этом различное строение их кристаллических решеток позволяет получать отличные друг от друга рентгенограммы [15].



Рисунок 1.1.2 – Кристаллическая структура и параметры решетки рутила [15]

Каждый атом титана в рутиле окружен двумя атомами кислорода на расстоянии 0,201 нм и четырьмя атомами О на расстоянии 0,192 нм. Шесть атомов кислорода образуют несколько искаженный октаэдр. Каждый ион О окружен тремя ионами Ті. Октаэдры в кристаллической структуре рутила вытянуты вдоль оси *с* в виде прямолинейных колонок, чем и обусловливается игольчатый облик кристаллов с направлениями плоскостей спайности параллельно вытянутости индивидов. Характерно, что в структуре рутила, в отличие от других модификаций TiO₂, каждый октаэдр TiO₆ имеет по два ребра, общих с соседними октаэдрами.

Структура решетки анатаза

В анатазе каждый атом титана, находится в виде искаженного октаэдра, окружен двумя атомами О на расстоянии 0,195 нм и четырьмя атомами О на расстоянии 0,191 нм (рисунок 1.1.3). Октаэдры TiO₆ сочетаются друг с другом таким образом, что имеют четыре общих ребра. Кристаллы анатаза обладают характерным дипирамидальным обликом. Реже встречаются кристаллы призматической формы.

Элементарная ячейка брукита состоит из шести TiO₂. Самая нестабильная модификация TiO₂ имеет кристаллы в виде таблиц орторомбической сингонии (рисунок 1.1.4) [16].



Рисунок 1.1.3 – Структура и параметры кристаллической решетки анатаза [16]

Кристаллическая структура рутила в нормальных условиях является самой термодинамически стабильной модификацией диоксида титана. В свою очередь, анатаз и брукит термодинамически метастабильны, поэтому при температурной обработке легко могут переходить в стабильную фазу TiO₂ – рутил.



Рисунок 1.1.4 – Кристаллическая структура брукита [16]

Согласно литературным данным, при размере частиц $TiO_2 < 50$ нм анатаз является стабильным, переход анатаз-рутил начинается при температуре > 450 °C, при >700 °C анатаз полностью преобразовывается в рутил [17]. В работах [18, 19] установлено, что от стабильность фаз диоксида титана существенно зависит от размеров кристаллитов. Они установили, что рутил стабильнее при размере кристаллитов $TiO_2 > 14$ нм. Авторами [20] показано, что переход брукита в рутил осуществляется через стадию трансформации брукит-анатаз-рутил. Исследования [21] указывают на то, что анатаз стабилен при размере кристаллитов < 11 нм, брукит – 11-35 нм, рутил – > 35 нм.

Методом высокотемпературной калориметрии растворения изучена энтальпия полиморфных модификаций TiO₂ [22]. Установлено, что для рутила $S_{yg} < 70 \text{ m}^2/\text{г}$ является энергетически выходной. Брукит энергетически устойчив в диапазоне – S_{yg} 7-40 м²/г, а анатаз имеет самую высокую энергетическую стабильность при более высоких S_{yg} , при размере кристаллитов < 40 нм. На рисунке 1.1.5 представлена зависимость стабильности фазы от размера кристаллитов оксида.



Рисунок 1.1.5 – Зависимость энтальпии нанодисперсного диоксида титана от его площади удельной поверхности [23]

Совокупность физико-химических свойств диоксида титна: химическая стабильность, нетоксичность, фоточувствительность, каталитическая активность привлекает внимание ученных в области создания и исследования функциональных материалов на его основе, например, для производства газовых сенсоров, диэлектрической керамики, а также как белый пигмент в красителях [23].

Тонкие пленки TiO_2 , являются перспективными при разработке катализаторов [24, 25], сенсоров [26-28], солнечных элементов [29], защитных покрытий [30, 31]. На сегодняшний день синтезу и изучению физико-химических свойств пленок диоксида титана посвящено множество работ и опубликовано достаточно большое количество статей [16, 32-41], что является подтверждением существенной необходимости развития научного направления в области получения тонкопленочных материалов на основе TiO₂.

Пленки диоксида титана являются термически устойчивыми, обладают высокой механической прочностью и имеют достаточно высокую площадь удельной поверхность, что позволяет использовать их в качестве покрытий материалов для увеличения удельной поверхности, достижения механической прочности, повышения термической устойчивости определенных кристаллических модификаций и увеличения селективности получаемых на его основе каталитических материалов [42].

К настоящему времени диоксид титана хорошо зарекомендовал себя, как перспективный материал для создания фотокатализаторов процесса окисления органических загрязнителей воздушной и водной сред, образовавшихся в результате антропогенного воздействия [42]. Исследования фотокаталитической активности TiO₂ также направлены на создание технологий самоочищающихся покрытий и стекол. В работе [43] методом золь-гель синтеза получены тонкие пленки диоксида титана на поверхности известково-натриевого стекла. Показано, что увеличение толщины пленок способствует явному повышению их способности к разложению красителя метилоранж.

Каталитическая активность TiO₂, в первую очередь, зависит от таких параметров, как фазовый состав, размер кристаллитов И удельная поверхность. Анатаз в отличие от других модификаций диоксида титана, ярче проявляет фотокаталитическую активность. Воздействие высоких температур > 400 °C, способствует необратимой инициированию трансформации анатаз-рутил. В литературе известны работы, направленные на повышение стабильности анатазной модификации диоксида титана [44]. Автор [45] сообщает о повышении термической устойчивости наночастиц диоксида титана к фазовому переходу анатаз-рутил за счет формирования дефектов кристаллической структуры оксидного материала при лазерной абляции. При этом в ходе термической обработки 600 °C в течении 3 ч сохраняется до 90 % фазы анатаза. Результаты, представленные в [46], показывают, рН-среды температурные что изменяя И условия золь-гель синтеза, можно задавать направление реакции в сторону получения желаемой модификации TiO₂.

В работе [47] установлено, что в составе пленок TiO₂ на поверхности CBM, полученных методом пропитки стекловолокна коллоидным растворов с поверхностно-активными веществами и дальнейшей термической

обработкой при 500 °C, формируется только фаза анатаза. Авторы [48] отмечают, что полученные ими пленки TiO₂ на поверхности CBM имеют зернистую микроструктуру, состоящую из частиц анатаза неправильной формы размером около 2 мкм.

Анализ литературы показывает, что при создании функциональных материалов на основе TiO₂, важно произвести стабилизацию его активной фазы – анатаз. Рассмотрим подробнее существующие методы и подходы, направленные на формирование анатаза.

1.1.3 Модифицирование наноструктурированных материалов на основе диоксида титана

Установлено [48], что скорость перехода анатаз-рутил характеризуется диффузной подвижностью ионов в кристаллической решетке анатаза, при этом атомы добавок влияют на процесс полиморфного перехода настолько, насколько они изменяют условия диффузии. Если добавки способствуют образованию кислородных вакансий, их относят к рутилирующим. При появлении ионов в междоузлиях кристаллической решетки TiO₂ происходит стабилизация анатаза, что приводит к увеличению температуры фазового перехода [49]. Авторы [50] установили, что оксид хрома (III) является рутилирующей добавкой, что связано с тем, что при 5 % оксида хрома снижается временной интервал фазового перехода анатаз-рутил. Согласно данным работы [51], оксид никеля при его содержании > 10 масс % в составе TiO₂ является рутилирующей добавкой. Но при меньших концентрациях переход анатаз-рутил замедляется. Авторы [51] считают важным отметить, что природа предшественника оксида никеля также влияет на скорость фазового перехода анатаз-рутил. Например, скорость фазового перехода анатаза в рутил выше у TiO₂ с добавкой NiO, полученного из нитрата, чем для NiO, карбонатного происхождения.

В последние годы ведутся исследования направленные на создание фотокатализаторов, активных в видимой области спектра. Сдвига

фундаментального края поглощения в область длинных волн спектра, и как следствие, расширения рабочей части спектра диоксида титана, можно добиться путем модифицирования его состава р- и d- элементами [52, 53].

Введением в состав оксидных пленок TiO₂ или оксидов d-металлов, можно добиться существенных изменений ИХ физико-химических характеристик, что расширяет области применения функциональных материалов, получаемых на их основе. Известно, что введение в состав TiO₂ способствует оксидов переходных металлов смещению края фундаментального поглощения из ультрафиолетовой области в область видимого света, за счет уменьшения ширины запрещенной зоны, а также приводит к захвату носителей заряда и замедляет рекомбинацию электрондырка [54]. Отмечается, что с увеличением содержания диоксида марганца в составе тонких пленок (1-5 масс.%), наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны материала от 2,89 до 2,73 эВ [55].

Известно, что введение оксида марганца от 1 до 17 масс. % в состав пленок TiO_2 приводит к уменьшению кристаллитов и стабилизации фазы анатаза, что способствует росту удельной поверхности от 102,5 до 125,2 м²/г [56]. Близость ионных радиусов Ti^{4+} и Mn^{4+} (0,06 и 0,05 нм) позволяет Mn^{4+} встраиваться в кристаллическую решетку диоксида титана [26].

Модифицирование пленок TiO₂ оксидами никеля, железа и марганца (NiO, Fe_xO_v и Mn_xO_v) способствует улучшению фотокаталитической активности материалов за счет сдвига края фундаментального поглощения (КФП) В видимую область [56-58] И увеличению чувствительности к газам [58, 59]. Введение в состав пленок TiO₂ оксидов кобальта (Co_xO_y) дает возможность повышения ферромагнитных свойств композитов [60].

Сообщалось [61], что методом гомогенного осаждения получены гибридные материалы состава TiO₂-NiO, являющиеся перспективными в направлении развития литий-ионных батарей, в связи с проявлением

достаточно высокой емкости заряда/разряда, при этом емкость ретенции остается неизменной после 50 циклов.

В работе [62] исследовано влияние условий синтеза на фазовый состав и морфологию поверхности композиционных материалов на основе оксидов титана (IV) и никеля (II). Образцы, обладающие мезопористой структурой, проявляют достаточно высокую фотокаталитическую активность.

1.1.4 Свойства и области применения наноструктурированных материалов на основе TiO₂–SiO₂

Оксидная система TiO₂-SiO₂ широко применяются для создания покрытий в интерференционных зеркалах, при этом здесь основную роль играет высокий показатель преломления TiO₂, что позволяет формировать меньшим числом слоев [63], селективных сорбентов, покрытия с ионообменных материалов и катализаторов для многих реакций [64-68]. Введение SiO₂ в состав пленок TiO₂ также улучшает оптические свойства антиотражающего покрытий, при этом на значение показателя преломления толщину пленок ТіО₂–SiO₂ существенно влияет температура И ИХ прокаливания [69, 70]. В присутствии диоксида кремния повышается гидрофильность TiO₂ и сохраняется длительное время, как под воздействием ультрафиолетового излучения, так и без него [71]. Пленки состава TiO₂-SiO₂ характеризуются высокой механической прочностью и хорошей адгезией к кремнию [72].

Авторы [73] утверждают, что введение SiO₂ в состав диоксида титана способствует формированию аморфной прослойки, препятствующей росту кристаллитов TiO₂, что позволяет поддерживать размер кристаллитов TiO₂ в диапазоне от 14 до 16 нм. Такой размер кристаллитов является энергетически выгодным для фазы анатаза, Отмечается [74], что после температурной обработки при 800 °C формируются кристаллиты TiO₂ исключительно в модификации анатаза. Результаты РФА [74] показывают, что при содержании

SiO₂ до 33 мол % в составе порошков, прокаленных при 700 °C, TiO₂ кристаллизуется в структуре анатаза с размером кристаллитов не 6,1–6,7 нм.

Методом гидротермальной кристаллизации синтезированы тонкие пленки TiO₂–SiO₂ на поверхности арамидной ткани (англ. aramid – ароматический полиамид). Показана, что гидротермальная обработка увеличивает степень кристалличности TiO₂. Фаза анатаза равномерно распределена по поверхности материала, при этом средний размер частиц которых не превышает 30 нм [75].

В работе [76] керамические порошки TiO₂–SiO₂ полученные совместным осаждением из растворов сульфата титана и силиката натрия, положительно проявили себя в ходе испытаний, и являются многообещающими для производства наполнителя для новых литий-ионных батарей, обладающих возможностью к геометрической деформации – гибкостью.

1.1.5 Свойства и области применения наноструктурированных материалов на основе систем TiO₂–SiO₂–M_xO_v (где М – d-металл)

В настоящее время растет интерес к синтезу и исследованию материалов на основе сложных тройных оксидных систем типа TiO₂–SiO₂–M_xO_y [77-79]. Оксиды переходных металлов (Ni, Co, Mn и тд.), в качестве примесей в различных оксидных материалов хорошо изучены [80].

Известна технологическая схема получения функциональных материалов на основе TiO₂–SiO₂–Co₃O₄ на стекловолокнистом носителе [78]. Исследование поверхности СВМ выявило влияние содержания диоксида кремния на характеристики тонкопленочного покрытия (фазовый состав и адгезионные свойства оксидных слоев) на СВМ. Полученные материалы активны в реакции глубокого окисления пропана [79].

Методом золь-гель синтеза получены защитные покрытия на основе тройной системы SiO_2 -TiO₂-ZrO₂. Установлено, что более высокой антикоррозийной эффективностью и твердостью обладает состав Si/Ti/Zr = 10/70/20.

Методом получены пленки TiO_2 -SiO₂-Fe₂O₃, золь-гель синтеза характеризующиеся высокой стабильностью, эффективным поглощением в ультрафиолетовой области спектра, высокой прозрачностью в видимом диапазоне и низкой каталитической активности в реакции окисления органических соединений. Эти преимущества пленок гарантируют им области создания широкое применение защитных материалов, чувствительных к солнечному свету, например произведений искусства.

В работе [81] золь-гель методом получены тонкие пленки состава TiO₂–SiO₂–NiO на поверхности стеклянных подложек. Исследованы их некоторые физико-химические свойства. Информации об функциональных характеристиках композитов на основе тонких пленок TiO₂–SiO₂–NiO в литературе не представлено.

1.2 Современные подходы формирования наноструктурированных оксидных материалов

Согласно классификации наноматериалов под термином тонкая пленка принято понимать слои вещества, толщина которых находится в диапазоне от долей нанометров до нескольких микрон. Свыше 1 мкм пленки считаются толстыми. Следует отметить, что в отличие от пленок порошки представляют собой совокупность отдельных частиц, практически не связанных друг с другом. Для пленок характерны в основном свойства объемных тел, но в связи с размерным эффектом их характеристики могут Также значительно изменяться. основным отличием веществ В тонкопленочном состоянии заключается в том, что их свойства зависят от состояния атомов в их приповерхностном слое. Поэтому толщина пленок оказывает существенное значение на их характеристики. На рисунке 1.2.1 приведены результаты измерений удельной проводимости σ от толщины пленок различных металлов в вакууме при комнатной температуре.

Из рисунка следует, что в диапазоне толщин 3-10 нм зависимость проводимости пленок от их толщины значительна, с увеличением толщины пленок наблюдается резкое повышение их проводимости [81].

На сегодняшний день разработано большое количество методов получения наноматериалов на основе тонких пленок, а также в виде нанопорошков. Согласно классификации способу получения и стабилизации наночастиц все методы синтеза можно разделить на четыре направления получения тонкопленочных и дисперсных материалов:

- физические;

- химические;

- механические.

К химическим методам относят такие способы получения, в которых наночастицы образуются из прекурсоров, не подвергающихся сильным воздействиям. Примерами химических методов являются химическое осаждение, золь-гель синтез, химическое осаждение.



Рисунок 1.2.1 – Зависимость удельной проводимости от толщины пленок различных металлов: 1 – серебро; 2 – медь; 3 – золото; 4 – железо [82]

Показатель преломления считается одной из важнейших оптических характеристик и в зависимости от его значения, тонкие пленки можно





Рисунок 1.2.2 – Применение тонких пленок диоксида титана в зависимости от значения показателя преломления

Так, известно, что пленки с низким показателем преломления (n<2) используются для создания газочувствительных сенсоров или в качестве покрытий. Пленки более просветляющих С высоким показателем преломления (n=2,0-2,7) используют солнечных батарей, В качестве защитных покрытий. Обычно, чем выше показатель отражающих И преломления, тем выше непрозрачность покрытия. Поэтому TiO₂ (n=2,7) находит широкое применение в лакокрасочной промышленности в качестве белого пигмента.

Формирование тонких пленок чисто физическими методами не предполагает образование новых соединений из предшественников, как это происходит при химических методах. Важно отметить, что новые химические связи росте наноструктур физическими методами, при образуются. В качестве представителей можно привести безусловно, молекулярно-лучевую эпитаксию и разнообразные способы испарения с последующим контролем роста в инертной атмосфере и стабилизацией наночастиц. Однако следует отметить, что при росте наночастиц в сопровождается различными присутствии кислорода химическими реакциями. Это могут использовать при получении оксидных наночастиц. Можно выделить основные преимущества и недостатки для физических и химических методов формирования тонких пленок (таблица 1.2.1).

Таблица 1.2.1 Преимущества и недостатки для физических и химических методов формирования оксидных пленок [82-

86]

Методы формирования	Преимущества	Недостатки
тонких пленок		
Молекулярно-лучевая	Дает высококачественные эпитаксиальные	Сложное оборудование; низкая скорость осаждения,
эпитаксия	пленки различных соединений	в реакторе создается безмасляный глубокий вакуум
Электронно-лучевое	высокая скорость испарения веществ (от 1	высокое ускоряющее напряжение (порядка 10 кВ);
испарение	до 10 нм/м) и возможность регулирования	вследствие низкой энергии осаждаемых частиц
	ее в широких пределах за счет изменения	плохую адгезию тонких пленок к основе;
	подводимой к испарителю мощности;	
	возможность получения при высоком	
	вакууме покрытий, практически	
	свободных от загрязнений; их чистота	
	определяется чистотой используемого для	
	напыления материала; равномерность	
	получаемых покрытий	
Ионно-плазменное	Пригоден для проводящих материалов и	Атомы распыляющего газа Ar внедряются в
распыление	для изоляторов. Позволяет получать	подложку; подложка обычно сильно разогревается;
	аморфные пленки металлов и	материал пленки перемешивается с материалом
	полупроводников	подложки
Катодное распыление	Позволяет в качестве исходной мишени	Недостаточно высокое качество пленок
	использовать тугоплавкие материалы.	
	Большие S _{уд} получаемых пленок	

Продолжение таблицы 1.2.1					
Магнетронное	Высокая скорость осаждения.	Большие трудности при распылении			
распыление на		диэлектрических материалов			
постоянном токе					
Вакуумное напыление	Простое оборудование для легкоплавких	Сплавление с материалом испарителя			
	материалов				
Ионная бомбардировка	Может использоваться для нанесения	Сложное оборудование			
	покрытия на поверхности различной природы				
Метод молекулярных	Возможность формирования многослойных	Малая производительность. Необходимость			
пучков	эпитаксиальных покрытий, а также контроль	создания глубокого вакуума			
	структуры и состава в момент получения				
Химическое осаждение	дает высококачественные пленки, можно	Сложное оборудование. Требует точного			
из паровой фазы	наносить поликристаллические слои	задания скорости газового потока; высокая			
		температура подложки			
Химическое осаждение	не требует дорогостоящего оборудования,	Продолжительность стадии удаления			
из растворов (золь-гель	возможна высокая степень очистки уже на	растворителя, взаимодействие частиц с			
метод)	стадии исходного сырья, низкие температуры	растворителем			
	обработки, минимальные отходы				
Электрохимическое	широкий диапазон пленок; большая площадь,	Применим лишь для металлических пленок;			
осаждение	однородная по толщине,	проблема примесей			
СВЧ-магнетронное	Позволяет получать практически любые	Трудности при приготовлении мишеней			
нанесение	пленки, как на диэлектрических, так и				
	металлических подложках				
Ионно-лучевой	Малое время процесса введения примесей,	Сложное и дорогостоящее оборудование.			
синтез	чистота технологии, низкая температура	Только субмикронная толщина пленок			
	мишени, возможность создания				
	мезотаксиальных слоев				

В работе [87] получали тонкие пленки TiO_2 методом магнетронного распыления в вакуумной установке при помощи дуальной магнетронной распылительной системы (ДМРС) в смеси газов аргона и кислорода. Было установлено, что в зависимости от давления и концентрации O_2 в потоке газа возможно получить тонкие пленки различного фазового состава. Результаты эллипсометрии показали, что значение показателя преломления пленок зависит от их морфологии и фазового состава. Высокие оптические показатели пленок TiO_2 (n=3,01) обусловлены большим содержанием фазы рутила в образце (P=0.3 Па, $n(O_2)=70\%$), снижение показателя преломления до 2,5 обусловлено увеличением фазы анатаза (P=0.3 Па, $n(O_2)=12-17$, 37-63%). Низкие показатели преломления (n<2,5) характерны для веществ с аморфной структурой.

Принципы химических методов синтеза наноматериалов на примере темплатного синтеза и золь-гель технологии подробно рассмотрены в разделах 1.2.1 и 1.2.2.

1.2.1 Темплатный синтез оксидных наноструктурированных материалов с пористой структурой

Одним из перспективных способов получения материалов, характеризующихся высокой удельной поверхностью и обладающих порами заданного размера и формы, является темплатный синтез.

Темплат (шаблон) – центральная точка, организовывающая вокруг себя структурные единицы матрицы, формируя каркас [88].

Темплатный синтез используется для формирования пористости благодаря В материала удалению темплата. качестве последнего используются мицеллы, образующиеся в растворе при взаимодействии амфифильных органических молекул и полигидроксокомплексов металла. В итоге формируется аморфный гидратированный оксид, в структуре которого находятся мицеллы темплата, при удалении которых в материале остаются поры, размер и форма которых повторяют размер и форму мицелл. Однако синтез мезопористых оксидов сопряжен с рядом трудностей, связанных со слишком быстрым гидролизом прекурсоров или разрушением мезопористой структуры при удалении темплата.

Выделяют две группы темплатов:

- ковалентно-связанные, к которым относятся металлоорганические и кремний-органические соединения, содержащие объемные органические группы, например, октадецилтриметоксисилан;

- нековалентно-связанные – это органические молекулы, которые взаимодействуют с полигидроксокомплексами и матрицей посредством электростатических и ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей.

Варьируя концентрацию темплата, можно получить мезопористый материал, обладающий различной геометрией пористой структуры.

На рисунке 1.2.2 схематично изображен процесс темплатного синтеза.



Рисунок 1.2.2 – Блок-схема процесса темплатного синтеза

Большое количество работ посвящено получению функциональных материалов на основе диоксида титана с применением темплатного синтеза.

Для получения пленок диоксида титана с контролируемым размером пор и толщиной около 100 мкм, в качестве темплата используют промышленную силоксановую эмульсию марки КЭ 13-36 (средний размер частиц 160 нм) [38]. В результате удаления органического темплата в инертной среде при температуре 400-900 °C получается мезопористый материал, обладающий высокой фотокаталитической активностью, а также высокой механической прочностью.

Синтез мезопористого TiO₂ со структурой анатаза может быть осуществлен золь-гель методом [89]. В качестве прекурсора TiO₂ часто используют тетраизопропоксид титана, а синтез ведут в бутаноле или пропаноле в связи с высокой способностью смешиваться с этими растворителями натриевого комплекса с дибензо-18-краун-6, используемого в роли темплата. Установлено, что гидротермальная обработка золей при 100 и 175 °C в течение 24 ч с последующими промыванием этиловым спиртом и прокалкой образующихся осадков при 350 °C и 500 °C образованию мезопористого TiO₂ (анатаз) с удельной способствуют поверхностью 130-140 м²/г и диаметром пор 5–9 нм, при этом наилучшими образцы, характеристиками обладают полученные в условиях 175 °С (24 ч) гидротермальной обработки И прокалки И 500 °C. соответственно. Синтезированный мезопористый материал используется в щелочном гидротермальном синтезе одномерных, гладких нанотрубок (диаметр 8 нм, длина 1 мкм), открытых с обеих сторон и собранных в пучки толщиной 64 нм, которые образуют ансамбли частиц размером от 2,7 до 3.2 мкм.

1967 В году М.П. Пекини был предложен метод получения диэлектрических материалов и тонких пленок на основе титанатов и ниобатов свинца и щелочноземельных элементов и позднее был адаптирован для синтеза многокомпонентных высокодисперсных оксидных материалов. На первой стадии производится растворение солей металлов, в частности нитратов, в избытке лимонной кислоты для образования металл-цитратного комплекса, с последующим добавлением этиленгликоля и нагреванием раствора до 100-140 °C, что приводит к образованию гомогенного растворазоля. Затем из полученного раствора-золя испаряют воду путем его нагревания до 180-200 °C, тем самым повышая вязкость раствора, что приводит к образованию полимерного вязкого геля, с последующим удалением из него органических соединений в процессе термолиза. Конечным продуктом является рентгеноаморфный оксидный материал.

По литературным данным в методе Пекини органическая матрица, образовавшаяся в процессе этерификации между хелатообразователем и многоатомным спиртом, захватывает ионы металлов, в которой они слабо связаны [90].

Анализ показывает, что формирование пористой структуры тонкопленочных покрытий возможно при контроле формирования и упорядочивания частиц в спиртовом растворе из титан- и кремнийорганических соединений с последующим удалением удерживаемой органической компоненты при термической обработке.

1.2.2 Золь-гель технология для получения наноразмерных оксидных материалов

Термин «золь-гель» был введен в 1864 [33, 34]. Как технология, золь-гель синтез берет свое начало в первой половине XX века – в это время в University of Goettingen разработан способ получения силикагеля из силиката натрия (золь-гель метод), который в 1919 году был запатентован.

Основываясь на химических и коллоидных процессах, используя метод золь-гель синтеза, можно создавать оксидные материалы с новыми целенаправленно заданными свойствами. На сегодняшний день метод золь-гель синтеза зарекомендовал себя как прогрессивная технология в области создания катализаторов [35, 36], химических сенсоров [37, 91, 92], мембран [93], солнечных элементов [94], волокон [39, 95], мезопористых материалов [96] и др. [34, 40, 97-99].

На основании предложенных данных [100] главные особенности зольгель процесса, а также основные стадии получения продуктов методом золь-гель синтеза можно представить в виде схемы (рисунок 1.2.3).

Первая стадия включает в себя смешение компонентов с целью получения золя, т.е. высокодисперсной коллоидной системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой. В ее объеме распределена другая дисперсная фаза в виде мелких твердых частиц, капелек жидкости или

пузырьков газа [101]. Также золь можно представить как переходное состояние между истинным раствором и грубодисперсной системой [102]. Дисперсная фаза представляет собой частицы несвязанные между собой, и находящиеся в свободном броуновском движении. Так как размеры частиц находятся в диапазоне наноразмеров (1-100 нм), золи – прозрачны.

Выделяют два основных типа золей: полимерные и коллоидные.

Коллоидные золи – это агрегативно устойчивые дисперсные системы различных соединений в воде, например гидрозоли кремнезема, серебра или бемита.

Полимерные золи получаются в результате гидролитической поликонденсации алкоксисоединений в среде спирта и представляют собой растворы, в объеме которых содержатся молекулы различной молекулярной массы (мономеры, димеры, олигомеры, полимеры).



Рисунок 1.2.3 – Схема получения композиционных материалов, покрытий и порошков методами золь-гель технологии
На второй стадии процесса происходит гелеобразование, т.е. формирование пространственной структурной сетки в жидкой среде. При этом механизм гелеобразования коллоидных и полимерных золей различен [103].

Коллоидные гели образуются в результате потери частицами золя агрегативной устойчивости, вызванной введением раствора электролита или изменением pH среды. В золе начинают проявляться силы молекулярного притяжения между частицами, приводящие к коагуляции и образованию пространственной структурной сетки (остова неорганического полимера).

Полимерные гели образуются при гидролитической поликонденсации алкоксисоединений. В золь-гель технологии для получения тонкопленочных и дисперсных материалов диоксида титана широко применяются тетрахлорид и алкоксиды титана, например TiCl₄, Ti(OC₄H₉)₄ [44, 103]. Тетрахлориды металлов сильно дымят на воздухе, а получаемые гели сильно загрязняются ионами хлора [104]. В связи с последним, безопасно использовать алкоксид титана, например, Ti(OC₄H₉)₄.

Тетрабутоксититан Ti(OC₄H₉)₄ при контакте с водой легко подвергается реакции гидролиза (уравнение 1), в результате чего образуются оксогидроксиды титана [105].

 $Ti(OC_4H_9)_4 + H_2O \rightarrow Ti(OC_4H_9)_3OH + C_4H_9OH$ (1).

Если количества воды недостаточно для полного гидролиза, то происходит межмолекулярная конденсация продуктов частичного гидролиза (уравнения 2 и 3).

 $Ti(OC_4H_9)_4 + Ti(OC_4H_9)_3OH \rightarrow$ $\rightarrow (H_9C_4O)_3 - Ti - O - Ti - (OC_4H_9)_3 + C_4H_9OH$

$$2\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{OH} \rightarrow (\text{RO})_3 - \text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} - (\text{OR})_3 + \text{H}_2\text{O}$$
(3).

(2);

В процессе реакции конденсации происходит формирование связей Ті–О–Ті и выделение дополнительного количества воды и спирта. Выделяющаяся в процессе конденсации вода доступна для гидролиза, что способствует формированию цепей. Затем постепенно происходит

разветвленных полимерных молекул по объему связывание золя С образованием гигантского кластера или трехмерной сетки. В случае, когда поликонденсации достигает критической степень точки И кластер увеличивается, происходит превращение раствора ИЗ золя В структурированный гель (гелеобразование) с достаточным количеством пор, заполненных водой и спиртом [106].

Третья стадия включает в себя удаление жидкости из пространственной структуры. При полном удалении воды и растворителя жидкий золь переходит в ксерогель. Сушка в суперкритических условиях (высокое давление, низкая температура) позволяет удалить растворитель без разрушения структуры и получить аэрогель.

После сушки аэрогели и ксерогели подвергаются обжигу, в результате чего формируется стеклообразный или керамический материал. Во время термической обработки происходят сложные физические и химические процессов, связанных с деструкцией неорганического полимера, в частности его спекание.

Нанесение золя на подложки осуществляют с помощью нескольких методов [107]

- погружения;

- полива коллоидного раствора на неподвижную подложку

- аэрозольного распыления;

- центробежного ускорения.

Форма и размер подложек существенно влияют на выбор метода нанесения на них коллоидного раствора [108]. Для нанесения золя на более крупные подложки целесообразнее их погружать в коллоидный раствор, либо использовать метод полива. При этом на толщину пленок влияет ряд факторов: скорость погружения и извлечения из раствора материала, время выдерживания подложки в золе. В случае применения распылительного способа, для увеличения скорости формирования пленки, необходимо напылять коллоидный раствор на предварительно разогретую подложку до 400–500°С.

Для формирования тонкопленочного покрытия до 0,3 мкм рационально наносить золь на вращающуюся с определенной скоростью подложку центрифугирования (spin-coating). Нанесение золя метод методом центрифугирования позволяет получать однородные тонкие пленки. При этом в центр подложки, вращающейся с медленной скоростью, помещают небольшое количество золя. Затем скорость вращения увеличивается до нескольких тысяч оборотов в минуту. В результате под действием центробежной силы происходит распределение золя по поверхности подложки. В связи с тем, что в качестве растворителей используются летучие компоненты, в процессе *spin-coating*, как правило, происходит их испарение. В процессе нанесения золя можно регулировать толщину пленки. Толщину пленки до нужных размеров можно измерять путем взвешивания [109], что способствует определению необходимого количества наносимых слоев.

Как упоминалось ранее, процессы созревания золей имеют сложный многостадийный характер. Важно отметить, что при смешении компонентов для получения золей помимо реакций гидролиза и поликонденсации имеют место равновесные протолитические реакции.

Известно, что бутиловый спирт и вода относится к группе амфипротных растворителей, характеризующихся слабовыраженными как кислотными, так и основными свойствами. По кислотно-основному характеру они занимают промежуточное положение между протогенными И протофильными растворителями. Результаты исследований кислотно-основных взаимодействий в среде амфипротных растворителей показали, ЧТО добавление к спирту воды даже в небольших количествах приводит к процессу обмена гидроксильного протона с ионами Н⁺ спирта и воды. Это связано с тем, что в растворителях амфотерного характера имеют место процессы автопротолиза (уравнения 4, 5):

$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$	(4)	;

 $2C_4H_9OH \leftrightarrow C_4H_9OH_2^+ + C_4H_9O^-$ (5).

Если кислоту растворить в безводном спирте, то в полученном растворе имеется определенная активность ионов лиония:

 $C_4H_9OH + HCl \leftrightarrow C_4H_9OH_2^+ + Cl^-$ (6).

При добавлении в спиртовый раствор кислоты воды, где активность ионов лиония неодинакова, она должна выровняться. Это вызывает замену спиртовой оболочки у солватов протона на водную [110]:

 $C_4H_9OH_2^+ + H_2O \leftrightarrow C_4H_9OH + H_3O^+$ (7).

В связи с тем, что компоненты, учавствующие в пересольватации, способны к образованию водородных связей сольватацией ими анионов, пренебречь тоже нельзя.

Из изложенного выше вытекает вывод, что в ходе приготовления золей необходимо вести контроль не только концентрационных соотношений, температуры, pH среды, а также учитывать протекание равновесных реакций 4–9, которые также могут оказывать существенное влияние на процессы созревания и агрегативную устойчивость золей.

Также индивидуальные спирты и вода являются представителями типичных ассоциативных жидкостей. Образование ассоциатов обусловлено наличием межмолекулярных водородных связей, образующихся между атомом водорода, ковалентно связанным с атомом сильноэлектростатически отрицательного кислорода одной молекулы воды (спирта), и атомом кислорода другой молекулы. Схематично структуры ассоциатов воды и бутилового спирта представлены на рисунке 1.2.4.

На основании исследований [110] установлено, что молекулы спирта, в отличие от воды, ассоциированы в цепочки с неплоским расположением атомов (рисунок 1.2.4 *в*). Допускается, что кроме цепочек одноатомные спирты могут формировать ассоциаты циклической структуры.

Энергия водородных связей оценивается примерно в 30 кДж/моль, что значительно слабее ковалентных связей (энергия связи О – Н равна

460 кДж/моль). В связи с этим ассоциаты воды (спирта) могут распадаться и вновь образовываться в других комбинациях. Более устойчивы удвоенные молекулы воды, в которых имеются две водородные связи (рисунок 1.2.4 б).

Существует предположение, что в межмолекулярные связи в водноспиртовых растворах носят сложных характер. В процессе диффузии воды в бутаноле ($D_w=0,56\cdot10^{-5}$ см²/с) в водно-спиртовых растворах формируются смешанные ассоциаты, строение которых в настоящее время мало изучено.



Рисунок 1.2.4 – Схема образования ассоциатов: *а*, *б* – воды; *в* – бутилового спирта

Предполагается [111], что в водно-спиртовых растворах водородной связью могут быть соединены молекулы воды между собой, молекулы спирта между собой, а также молекулы спирта и воды. Молекулы спирта, имеющие больший размер, при встраивании в структуру воды нарушают ее, тогда как встраивание молекул воды в структуру спирта не сопровождается существенным изменением последней. При добавлении небольших количеств спирта структура воды все же сохраняется, претерпевая лишь

несущественные изменения. С дальнейшим повышением концентрации спирта происходит значительная деформация структуры воды. В области средних концентраций спирта устанавливается динамическое равновесие ассоциатов из одинаковых молекул, агрегатов из разнородных молекул и одиночных молекул спирта и воды, происходит стабилизация структуры системы. При больших концентрациях спирта в растворе преобладает структура чистого спирта с включенными в неё молекулами воды. Сложность строения водно-спиртовых растворов подтверждается также их свойствами: свободной термодинамическими изменением энергии образования раствора, появлением экстремумов на кривых парциальных объемов и парциальных энтальпий и энтропии спирта в зависимости от концентрации его [111]. В результате диффузии, по всему объему спирта равномерно распределяются ассоциаты молекул воды.

При взаимодействии молекул ТБТ с крупными ассоциатами воды (рисунок 2 а) гидролиз будет протекать локально, в результате чего будут формироваться крупные частицы TiO₂, выступающие как центры кристаллизации. В результате чего устойчивость коллоидной системы к разрушению будет низкой.

Таким образом, на основе проведенного анализа сформированы предпосылки к контролю параметров равновесия процессов, протекающих при приготовлении золя. Отсутствие контроля равновесных процессов, а также условий приготовления золя может привести к дестабилизации их реологических свойств, и как следствие снижению агрегативной устойчивости растворов. Наиболее значимыми параметрами, влияющими на агрегативную устойчивость золя, могут быть: порядок, время смешения и концентрационные соотношения компонентов золя. 1.3 Влияние природы подложек на физико-химические свойства наноструктурированных оксидных материалов

Для закрепления наноразмерных материалов применяются различные материалы. При выборе объектов в качестве подложек руководствуются их физическими свойствами. Вещество, на которое будет нанесено, например, тонкопленочное покрытие, должно обладать хорошей адгезией, выдерживать достаточно высокие температуры, а также качество подложки должно способствовать получению материала с целевыми характеристиками. Перечень используемых подложек достаточно разнообразен.

Прозрачные проводящие оксиды олова, индия, титана образуют системы полупроводник-диэлектрик-полупроводник. Такие системы, с экономической стороны, являются перспективными в качестве преобразователей солнечной энергии в электрическую [112]. Повышение эффективности превращения солнечной энергии происходит за счет прозрачности и оптимальных значений коэффициентов преломления. В связи с этим, применение стеклянных подложек с покрытием, проводящим ток (*ITO glass*), не осталось без внимания, что подтверждается большим количеством работ [98, 113-115]. В исследовании [116] золь-гель метод был применен для нанесения тонких пленок TiO₂ на поверхности электропроводящих стекол (ITO). Результаты показывают, что регулирование таких параметров, как число слоев TiO₂, расстояние между электродами, время сенсибилизации, источник света позволяет достичь высокой эффективности преобразования света.

Нанесение на поверхность стекол и зеркал тонкой оксидной пленки TiO_2 в значительной мере решает проблему с их запотеванием [117]. Это объясняется способностью поверхности TiO_2 под действием света запускать процесс окисления практически любых органических соединений до CO_2 и H_2O . Способность диоксида титана окислять органические молекулы позволило создать фотокаталитические очистители воздуха [37, 118]. В качестве материала подложек используют пористый углерод. В работах [35, 119] были получены композиты, обладающие высокой фотокаталитической активностью. В этом случае на поверхности углерода обнаружены только наноразмерные частицы TiO₂.

Также известны работы, в которых для синтеза фотокаталитически активных материалов производили нанесение слоев диоксида титана на поверхность стекловолокна методом термического гидролиза TiOSO₄ [120, 121]. В работах отмечаются преимущество данного метода перед методом заключающийся золь-гель синтеза, В дешевизне доступности И предшественников диоксида титана. Но при этом метод золь-гель синтеза стадии получения золей дает возможность уже на варьировать концентрационные соотношения компонентов, что способствует созданию материалов с заранее заданными физико-химическими свойствами.

Необходимость обнаружения малых концентраций газов и аэрозолей, образующихся при термическом разложении или тлении токсичных материалов, а также контроль содержания взрывоопасных газов (например, водорода) при их эксплуатации привели к поиску оптимального материала для производства газочувствительных датчиков (сенсоров) [112, 123]. Оценка и экспериментальные данные показывают, что мембрана на основе сапфира и оксидной пленки, при включении нагревателя, имели наименьшее время температурного прогрева подложки, в сравнении с другими веществами аналогичного применения [68, 69].

На подложках из кварца и нержавеющей стали в работе [40] были синтезированы нанокристаллические пленки состава TiO₂-SnO₂ толщина которых составляла 150 нм. Фаза анатаза в пленках, нанесенных на сохраняется 600°C. кварцевые подложки, при температуре отжига Повышение температуры способствует появлению кристаллитов В модификации рутила. Легирование тонких пленок TiO₂ нанесенных на подложку из нержавеющей стали до 0,5 мол. %, SnO₂ стабилизирует фазу анатаза, тогда как при повышении SnO₂ до 10 мол. % появляется фаза рутила.

Установлено, что фазовый переход анатаз-рутил более выражен в пленках нанесенных на подложку из нержавеющей стали.

Ряд публикаций [92, 124-128] посвящен тонким пленкам, осажденным на шероховатой поверхности нержавеющей стали. Пленки, нанесенные на стальную поверхность, используются как каталитические электроды и антикоррозионные покрытия [130].

Авторами работы [97] представлен метод получения тонких пленок SiO₂ с мезопористой структурой на поверхности силиконовых подложек. Такие материалы нашли свое применение в катализе, при изготовлении датчиков для молекулярного разделения соединений.

НПК "Терм", входящий в ОАО «Стеклопластик» (п. Андреевка, Московская область) занимается производством стекловолокнистых материалов (СВМ) в виде тканей, сплетенных из нитей, которые, в свою очередь, нашли широкое применение в авиационной, электротехнической, строительной промышленности для формирования покрытий. В семидесятые годы XX века было впервые предложено использовать CBM в качестве носителей для изготовления катализаторов глубокого окисления выхлопных автомобильных газов [131, 132]. В связи с низкими значениями удельной поверхности стекловолокна, для приготовления катализаторов производили модифицирование его поверхности высокодисперсными оксидами для формирования новых и корректировки существующих функциональных свойств.

К настоящему времени актуальность применения катализаторов на основе СВМ выросла за счет модернизации и создания микрореакторов, что требует поиска более компактных или гибких форм катализаторов. Современные исследования стекловолокнистых катализаторов показывают возможность получения каталитических материалов с высокой активностью. Было продемонстрировано, что катализаторы на основе СВМ, содержащие очень малые количества платины (0.01-0.02 вес.%), показали очень высокие активности В ряде реакций. В частности, В глубоком окислении

углеводородов [133], окислении SO₂ [134], окислительной деструкции хлорорганических соединений [135].

В процессе синтеза таких катализаторов основной стадией является ионный обмен катионов платины с сильными протонными центрами стекловолокна. В ходе пропитки водными растворами солей катионы качестве модифицирующих металлов, используемых В элементов, CBM. закрепляются BO поверхностном И приповерхностном слоях Дальнейшие обработки окислительно-восстановительные формированию платиносодержащего стекловолокна приводят К высокодисперсных частиц платины в объеме стекловолокна.

Известно [136], что при синтезе оксидных катализаторов в виде полых сфер для парциального окисления олефинов, для придания формы каталитически активной массе, используют инертный органический носитель, например, полимеры на основе полистирола, такие как сополимер акрилонитрила, стирола и акрилата, полистирол, а также сополимер стирола и акрилонитрила. Способ их приготовления заключается в том, что путем растворения солей металлов, и последующего осаждения активных компонентов, сушки, прокаливания и механической обработки получают высокодисперсный порошок, а затем этот порошок в виде пленки наносят на инертную органическую матрицу. Затем полимерный носитель удаляется путем его растворения или при воздействии на него температуры. В результате образуются полые частицы катализатора заданной формы. Это позволяет создавать каталитические реакторы нового типа сложной формы и оптимизировать наполнение существующих реакторов.

Использование стекловолокнистых материалов имеет ряд преимуществ перед полыми катализаторами в проточных процессах, например, CBM являются менее хрупкими, не увлекаются потоком массы. Все это формирует предпосылки для более успешной коммерциализации каталитических систем именно на основе стекловолокнистых материалов.

1.4 Постановка цели и задач исследования

Анализ научной литературы показал, что тонкие пленки и дисперсные системы на основе диоксида титана являются перспективными при получении различных функциональных материалов. Актуальным является их использование при разработке катализаторов. Каталитическая активность диоксида титана в первую очередь зависит от таких характеристик, как фазовый состав, размер кристаллитов и удельная поверхность. Анатаз является самой каталитически активной фазой TiO₂. Однако, в силу метастабильности, под действием термической обработки материала при температуре > 450 °C анатаз начинает переходить в рутил. Вследствие этого, главным аспектом при формировании каталитически активных материалов на основе TiO₂ является повышение стабильности фазы анатаза. Одним из возможных способов стабилизации каталитически активной фазы является введение в состав TiO₂ в пределах 5 мол.% оксида никеля, что также приводит к повышению удельной поверхности материала. В литературе отмечается, что в присутствии диоксида кремния в составе TiO₂ даже при 800° C формируется исключительно анатаз, причем размеры его кристаллитов не превышают 10-16 нм.

Наноструктурные системы на основе диоксида титана, модифицированные оксидами никеля и/или являются кремния, перспективным полифункциональным материалом при разработке сенсоров, солнечных элементов, защитных покрытий. Одним из доступных методов получения таких оксидных систем является метод золь-гель синтеза из агрегативно устойчивых золей. При этом синтез гомогенного золя затруднен, ввиду чувствительности получаемой коллоидной системы к воде, рН-среды и др. В связи с этим необходим тщательный выбор концентрационных соотношений компонентов раствора, порядка и времени их смешения, что будет способствовать формированию однородного агрегативно устойчивого золя. Для обеспечения высокой степени чистоты получаемых продуктов, в

качестве предшественников TiO₂ и SiO₂ целесообразно использовать алкоксиды титана и кремния, соответственно.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о физико-химических свойствах оксидной системы состава TiO₂–SiO₂–NiO, полученной методом золь-гель синтеза и закрепленной на поверхности стекловолокнистого носителя.

Таким образом, сформулирована цель работы, которая заключалестя в исследовании процессов получения наноструктурированных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля золь-гель методом из агрегативно устойчивых золей и установлении взаимосвязи между условиями синтеза, составом, структурой, размерными факторами и физико-химическими свойствами получаемых материалов на стекловолокнистом носителе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

установить составы агрегативно устойчивых титан-, кремний- и никельсодержащих золей в и влияние равновесных процессов, протекающих в исходных растворах C₄H₉OH–H₂O–HCl–NiCl₂ их агрегативную устойчивость; определить временные интервалы реологической стабильности золей при различных концентрациях воды, соляной кислоты, хлорида никеля и тетраэтоксисилана;

 исследовать зависимость изменения размера частиц, формирующихся в титан-, кремний- и никельсодержащих золей в процессе гидролиза и поликонденсации тетрабутоксититана от состава и времени созревания золей;

• установить зависимость фазового состава, структуры и размера наноразмерных кристаллитов титан-, кремний- и никельсодержаших оксидных систем от соотношения их составляющих компонентов;

 установить взаимосвязь между составом оксидных титан-, кремний- и никельсодержаших наноразмерных систем, их физико-химическими, размерным фактором и каталитической активностью в реакции окисления н-гептана; • рассмотреть возможности практического применения полученных катализаторов на стекловолокнистом носителе в реакции окисления предельных углеводородов; разработать способ и технологическую схему получения каталитически активных наноразмерных материалов состава TiO₂–SiO₂–NiO на поверхности стекловолокнистого носителя.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

Среди различных подходов формирования функциональных материалов на основе оксидных систем $aTiO_2 - bSiO_2 - cNiO$ (где a, b, c – отношение мол. %) методом золь-гель синтеза важным является использование, в качестве прекурсоров, агрегативно устойчивых золей. Однако, в настоящее В литературе отсутствуют данные, касающиеся агрегативной время устойчивости золей, возможности их применения для синтеза тонких пленок и оксидных систем состава $a TiO_2 - bSiO_2 - cNiO$ с воспроизводимыми физикохимическими свойствами. В связи с этим важным является разработка агрегативно устойчивых золей способа получения И исследование применения формирования возможности ИХ ДЛЯ оксидных систем $aTiO_2-bSiO_2-cNiO$ с воспроизводимыми физико-химическими свойствами.

2.1 Физико-химические свойства исходных веществ. Подготовка подложек

Для синтеза наноразмерных оксидных материалов *a*TiO₂-*b*SiO₂-*c*NiO готовили серию золей: в качестве растворителя использовали бутанол, реакции гидролиза – дистиллированную $(H_2O),$ инициатора воду реакции поликонденсации – соляную катализатора кислоту (HCl), предшественников TiO_2 , SiO₂ NiO – тетрабутоксититан (ТБТ), И тетраэтоксисилан (ТЭОС) и гексагидрат хлорида никеля (II), соответственно. Характеристические параметры исходных компонентов представлены в таблице 2.1.1.

В качестве подложек для оксидных систем использовали пластины монокристаллического кремния и коммерческий стекловолокнистый материал (CBM), выпускаемый ОАО «НПО Стеклопластик», содержащий

44,6 масс. % Si, 1,7 масс. % Al и 52,7 масс. % O, а также примеси щелочных и щелочноземельных металлов в количестве ~ 1 масс. %. [137]

Таблица 2.1.1 – Характеристика исходных веществ, используемых при получении титан-, кремний- и никельсодержащих золей

Название, марка	Формула	М, г/моль	ρ, г/мл
Тетраэтоксисилан (ос.ч.)	$Si(OC_2H_5)_4$	208	0,9335
Тетрабутоксититан (ос.ч)	$Ti(OC_4H_9)_4$	340,35	0,990
Бутиловый спирт (ч.д.а)	C ₄ H ₉ OH	74,12	0,81
Гексагидрат хлорида никеля (II) (х.ч.)	NiCl ₂ ·6H ₂ O	237,72	_
Соляная кислота (38,32 мас.%)	HC1	36,5	1,19

Предварительную очистку подложек из монокристаллического кремния производили по способу, включающему в себя обработку в двух ваннах:

- с раствором, состоящим из серной кислоты и перекиси водорода (в соотношении компонентов H₂SO₄:H₂O₂=10:1) при температуре 125 °C;

- с раствором, в составе которого содержится водный аммиак, перекись водорода, деионизированная вода, в соотношении NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:4:20 при температуре 65 °C [138].

После обработки в каждой ванне, кремневые подложки промывались в дистиллированной воде. В дальнейшем производилась их сушка при 110 °C.

Стекловолокнистый материал последовательно промывали дистиллированной водой и спиртом, затем тщательно высушивали при температуре 110 °C.

2.2 Получение наноструктурированных материалов из золей – прекурсоров оксидных систем на основе TiO₂, SiO₂, NiO

Для получения оксидных систем TiO_2 , TiO_2 – SiO_2 использовали золи на основе гомогенного раствора $C_4H_9OH-H_2O-HCl$, к которому после наступления химического равновесия вводили ТБТ или смесь ТБТ с ТЭОС. Для получения оксидных систем TiO_2 –NiO, TiO_2 –SiO₂–NiO использованы золи, приготовленные на основе гомогенного раствора

C₄H₉OH–H₂O–HCl–NiCl₂, к которому после наступления химического равновесия добавляли ТБТ или смесь ТБТ с ТЭОС.

Нанесение золей на поверхность кремниевых подложек проводили методом центрифугирования [139]; на поверхность стекловолокнистого материала – методом погружения с последующим отжимом используемого стекловолокна между валиков. После нанесения золя на подложки осуществляли их термическую обработку в течение 1 ч в сушильном шкафу при 80 °C и 1 ч в муфельной печи при 600 °C, скорость подъема температуры составляла 10 °C/мин.

2.3 Методы исследования титан-, кремний и никельсодержащих золей

2.3.1 ¹Н ЯМР спектроскопия

Подтверждение отсутствия продуктов побочной реакции нуклеофильного замещения ОН-группы в бутиловом спирте на хлор осуществляли на ЯМР-фурье спектрометре ASCEND 400 фирмы «Bruker». 1 H \mathcal{M} P При регистрации спектров растворов на основе $C_4H_9OH-H_2O-HCl$, растворителя В качестве использовали дейтерохлороформ.

2.3.2 Метод потенциометрии

рН-метре ИТАН Ha (точность измерения ± 0.03) производили наблюдение за изменением значения потенциала стеклянного электрода во времени относителя растворов $C_4H_9OH-H_2O-HCl$ и $C_4H_9OH-H_2O-HCl-NiCl_2$. Это являлось экспрессным методом контроля наступления равновесия в системах $C_4H_9OH-H_2O-HCl$ И $C_4H_9OH-H_2O-HCl-NiCl_2$, 0 чем свидетельствовало выравнивание потенциала исследуемых растворов.

2.3.3 Метод вискозиметрии

Основан на определении времени истечения известного объема жидкости через капилляр из измерительного резервуара. Кинематическую вязкость золей измеряли с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2. Внутренний диаметр капилляра составлял 0,99 мм. Значения кинематической вязкости рассчитывали по формуле:

$$\eta = (g/9, 807) \cdot T \cdot K$$
,

где η – кинематическая вязкость жидкости, мм²/с;

g - ускорение свободного падения в месте измерения, м/c²;

Т – среднее время истечения жидкости, с;

К – постоянная вискозиметра, MM^2/c^2 .

Статистическую обработку результатов измерений проводили методом малой выборки по t-критерию Стьюдента с доверительной вероятностью 0,95.

2.3.4 Метод электрофореза

Золи помещали в U-образную трубку объемом 30 мл, сверху наливали разбавленный раствор некоагулирующего электролита (боковую жидкость) и наблюдали за направлением перемещения границы раздела золь – боковая жидкость под действием приложенной к раствору разности потенциалов.

2.3.5 Метод малоуглового рентгеновского рассеяния

Влияние состава и времени гелеобразования золей на формирование частиц оценивали с помощью метода МУРР. Измерения методом МУРР проводились на малоугловом дифрактометре "S3 MICRO" (HECUS) (излучение CuK_a, мощность источника 50 W) с точечной коллимацией пучка. Волновой вектор *h*, определяемый как $h = 4\pi * \sin(\theta)/\lambda$, где 2θ – угол рассеивания, а $\lambda = 1,541$ Å – длина волны используемого излучения, измерялся в диапазоне 0,01 < h < 0,6 Å⁻¹. При исследовании золей из полученных кривых ренгеновского рассеяния вычитались фоновые кривых ренгеновского рассеяния от смеси бутанола с водой, соляной кислотой и соответствующими солями переходных металлов с учетом коэффициентов поглошения. Перед проведением экспериментов осуществлялось предварительное смешение компонентов золей при общем объеме 30 мл с последующим перемешиванием. Затем из полученной смеси отбирались пробы на анализ методом МУРР во временном интервале от 10 мин до 4 недель. Объем единичной пробы при их отборе из смеси составлял 70 мкл. Образцы для исследования помещались в специальную кювету из кварцевого стекла с диаметром 1,0 мм. Для обработки данных использовался пакет программ ATSAS [140]. Для сравнения образцов в ряде случаев определяли радиус инерции частиц (R_G) по наклону малоугловой кривой в координатах $(\ln(I(h); h^2))$ и радиус инерции поперечного сечения частиц ($R_{G(cross)}$) по наклону малоугловой кривой в координатах $(\ln(I(h)*h); h^2)$ [140].

2.4 Методы исследования наноструктурированных оксидных материалов

2.4.1 Метод эллипсометрии

Толщину и показатель преломления TiO₂, TiO₂–SiO₂, TiO₂–NiO и TiO₂–SiO₂–NiO измеряли на эллипсометре фирмы «Sentech» SE 400, при длине волны излучения лазера 632,8 нм [141]. Для исследования пленки наносили на кремниевые подложки.

2.4.2 Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО)

Электронное состояние CBM, а также материалов, полученных после закрепления на CBM оксидных систем $a\text{TiO}_2-b\text{SiO}_2-c\text{NiO}$, исследовали методом ЭСДО. Спектры исследуемых образцов регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISR-240 A относительно BaSO₄ в диапазоне длин волн 190–900 нм (11 000–54 000 см⁻¹). Образцы CBM катализаторов снимали в виде кусочков ткани размером 5×5 см сложенных в 4-е слоя. Измеренные коэффициенты

отражения переводили в шкалу функции Кубелки-Мунка. Конечные спектры ЭСДО представлены в координатах: функция Кубелки-Мунка – волновое число. Для определения ширины запрещенной зоны (КФП – край фундаментального поглощения), полученные зависимости от длины волны перестраивали в координатах $(\alpha hv)^{1/2}(hv)$, где α – коэффициент поглощения; Наклонные hv энергия кванта. участки полученных кривых аппроксимировали прямыми, пересекающими ось абсцисс. Абсцисса точки пересечения является шириной запрещенной зоны материалов.

2.4.3 Рентгеновское дифракционное исследование

Фазовый состав полученных композиционных материалов на окснове TiO_2 TiO_2 -SiO₂, TiO₂–NiO, И нанорахмерных оксидных систем TiO₂-SiO₂-NiO, закрепленных на поверхности CBM и каталитически активной фазы в виде дисперсных порошков, выделенных из этих же золей, в тех же режимах сушки и прокаливания осуществляли на дифрактометре D8 фирмы Bruker, излучение CuKα. Обзорная съемка производилась в диапазоне углов отражения $2\theta = 20-72$ с шагом 0,05 °, время накопления в 3 сек. Расшифровка и идентификация фаз осуществлялась точке С использованием базы дифракционных данных PCPDFWIN (JCPDS-ICDD). Средний размер ОКР параметры решетки оценивали И методом полнопрофильного Ритвельда с анализа использованием программы TOPAS (Bruker, Germany). Исследования порошков каталитически активной фазы проводили с целью уточнения фазового состава нанесенной на поверхность волокон оксидной системы. Это связано с тем, что низкой концентрации нанесенных на поверхность СВМ пленок не позволяет точно идентифицировать их фазовый состав, что вероятнее всего связано с тем, что концентрация фаз ниже предела обнаружения метода.

2.4.4 Метод БЭТ

Площади удельной поверхности и распределение пор по размерам для композиционных материалов на окснове TiO_2 и нанорахмерных оксидных систем TiO_2 – SiO_2 , TiO_2 –NiO, TiO_2 – SiO_2 –NiO, закрепленных на поверхности CBM оценивали согласно данным, полученным на автоматизированной сорбционной установке 3Flex производства Micromeritics (США). Распределение пор по размерам и пористость рассчитывали по изотерме низкотемпературной сорбции азота. Перед экспериментом все образцы дегазировали в вакууме (10^{-2} Top) при 200 °C в течение 2 ч.

2.4.5 Растровая электронная микроскопия

Морфологию поверхности оксидных систем *a*TiO₂-*b*SiO₂-*c*NiO на поверхности CBM анализировали на микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющих напряжениях 1–30 кВ с использованием детекторов вторичных и обратно-рассеянных электронов. Съемку осуществляли без предварительного напыления проводящих материалов на поверхность образцов.

2.4.6 3D микротомография

Неразрушающий контроль закрепления наноразмерных оксидных систем $aTiO_2-bSiO_2-cNiO$ на поверхности стекловолокнистого материала осуществляли на 3D микро-рентгеновском томографе [142]. Образцы стекловолокна с оксидной системой $aTiO_2-bSiO_2-cNiO$ загружали в систему РИМ на предметный столик, расположенного между детектором и рентгеновского трубкой. Δ -угла поворота образца составлял 0,1 °мощность рентгеновского излучения подбиралась эмпирическим методом, с помощью умозрительного анализа теневой проекции составляла 80 кВ при токе эмиссии 50 мкА. В результате сканирования образца получено 10 тыс. теневых проекций, что соответствует повороту образца на 180°. С помощью

программного обеспечения [143], разработанного НИ ТГУ произведена 3D компьютерная реконструкция объекта, с получением 3D модели, а также набора срезов.

2.4.7 Метод ИК-спектроскопии

Спектры отражения каталитически активных фаз в виде дисперсных порошков $aTiO_2$ — $bSiO_2$ —cNiO (соотношение в мол. %), разбавленных в прозрачной KBr матрице (отношение образец/KBr = 1/25), регистрировали на ИК-фурье спектрометре FTIR-8300 фирмы «Shimadzu». Спектры записывали с разрешением 4 см⁻¹ в интервале 400–4000 см⁻¹, число сканов составило 200.

2.4.8 Термический анализ

Высушенные при 80 °C порошкообразные прекурсоры TiO_2 и оксидных TiO_2 -SiO₂, TiO_2 -NiO, TiO_2 -SiO₂-NiO, полученных из систем золей. термоанализаторе STA 449 C Jupiter, исследовали синхронном на масс-спектрометром QMS 403 D Aëolos, области совмещенном с В температур 20-900 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Данные получили с учетом коррекции по холостому измерению. Нагревание проводили в корундовых (Al₂O₃) тиглях в атмосфере воздуха.

2.4.9 Исследование каталитической активности

Оценка каталитической активности композиционных материалов на окснове TiO_2 и нанорахмерных оксидных систем TiO_2 – SiO_2 , TiO_2 –NiO, TiO_2 – SiO_2 –NiO, закрепленных на поверхности CBM, оценивали на каталитической установке проточного типа (рисунок 2.4.1).

В качестве сырья для модельной реакции окисления парафинов использовали н-гептан, в качестве газа-носителя – гелий. Образцы помещали в реакционную ячейку (8), через которую пропускали реакционную смесь (гептан и кислород), скорость подачи составляла 13,61 л/ч. Отношение гептана к кислороду в смеси газов составляло 1/11, что соответствует

стехиометрической смеси. Газовые потоки регулировали с помощью блока дозировки газов (2), (3) и пенного измерителя потока (7). Навеска образца составляла 1 г. Реакционную ячейку помещали в печь (9). Температурный режим реакции контролировали с помощью измерителя температуры (10) и варьировали от 100 до 600 °C.



Рисунок 2.4.1 – Схема каталитической установки проточного типа 1 – регулятор давления; 2, 3 – блок дозировки газа; 4, 5 – кран, 6 – сатуратор с гептаном; 7 – пенный измеритель потока; 8 – реакционная ячейка; 9 – печь; 10 – измеритель температуры; 11 – кварцевая кювета; 12 – ИК-спектрометр

Качественный исходной реакционной смеси и продуктов окисления нгептана, поступающих в кварцевую кювету (11), осуществляли в режиме «online» на ИК-фурье спектрометре Shimadzu FTIR-8300 (12) при каждой температуре, с шагом 50 °C. Спектры записывали с разрешением 4 см⁻¹ в интервале 400–6000 см⁻¹, число сканов составляло 50.

Количественный анализ реакционной смеси и продуктов окисления нгептана осуществляли по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$\xi = C \cdot L \cdot A$$
, где:

ξ – коффициент экстинции;

С – концентрация, об. %;

L – длина оптического пути, см;

А – оптическая плотность, отн.ед.

Для ξ использовали справочные данные для каждого зафиксированного на ИК-спектре продукта реакции окисления н-гептана на поверхности композиционных материалов.

2.4.10 Биотестирование

Исследование влияния оксидных систем TiO₂, TiO₂-SiO₂, TiO₂-NiO, TiO_2 -SiO₂-NiO, закрепленных на поверхности CBM, на процесс прорастания семян яровой пшеницы (СОРТ Новосибирская) проводили в лабораторных нестерильных условиях. По 100 семян проращивали в прямоугольных пластиковых контейнерах (200×100×40 мм) на грунте ($m_{почва}$: $m_{торф}$ = 3 : 1) при температуре 20-22 °C, в вегетационном блоке. На дно контейнера засыпали грунт высотой в 15 мм, затем его покрывали тестируемый СВМ (200×100 мм), с нанесенной на его поверхность оксидной пленкой. Затем равномерно распределяли 100 семян пшеницы и засыпали содержимое грунтом высотой 15 мм. Далее производили полив дистиллированной водой. Контролем служили семена, выращенные на грунте. Повторность опытов равна 5. Обработка экспериментальных данных проведена согласно ГОСТ 20290-74.

Исследование влияние оксидной системы TiO_2 -SiO₂-NiO на рост кишечной палочки (*scherichia coli*). Культуру бактерий выращивали в жидкой питательной среде. Затем жидкую культуру бактерий (1 мл), с концентрацией 2-4·10¹⁰ клеток/мл помещали в колбу с оксидной системой мол. %: 75TiO₂-20SiO₂-5NiO. Культивирование проводили при температуре +38 °C в состоянии покоя. Через 24 часа, проводили высев образцов на плотные питательные среды LB.

2.5 Методология работы

Основываясь поставленной разработке на цели И задачах ПО композиционного материала на основе оксидной системы TiO₂-SiO₂-NiO, стабилизированных на поверхности стекловолокнистого материала, была сформулирована методология работы. Она заключалась в том, что перед внесением в раствор C₄H₉OH-H₂O-HCl-NiCl₂ ТБТ или смеси ТБТ с ТЭОС необходимо совершать контроль наступления химического равновесия, направленный на повышение стабильности И воспроизводимости физико-химических свойств получаемых материалов. В соответствии с этим составлена структурно-методологическая схема исследования, представленная на рисунке 2.5.1

В ходе исследований планировалось установить основные принципы формирования композитов на основе TiO_2 и оксидных систем TiO_2 – SiO_2 , TiO_2 –NiO, TiO_2 – SiO_2 –NiO на поверхности стекловолокнистого материала по золь-гель технологии. Впервые будет:

- при комплексном использовании методов вискозиметрии и потенциометрии, ¹Н ЯМР спектроскопии – установлено влияние процессов, протекающих в растворе на основе C₄H₉OH–H₂O–HCl–NiCl₂ на временной интервал реологической стабильности титан-, кремний- и никельсодержащих золей;

 при применении метода МУРР – установлено слияние состава золей на рост в них частиц дисперсной фазы;

 используя метод эллипсометрии, в качестве экспрессного метода определения степени воспроизводимости оптических характеристик титан-, кремний- и никельсодержащих оксидных пленок (в %) на кремневых подложках, получаемых из стабильных золей – будут построены зависимости изменений толщины и показателя преломления пленок от соотношения SiO₂, в широком диапазоне их концентраций; - применение термического анализа в совокупности с масс-спектрометрическим анализом – установлены химические процессы, протекающие при формировании титан-, кремний- и никельсодержащих оксидных систем, оптимизирован режим их термической обработки;

- используя сорбционный метод исследования материалов – установлена зависимость пористости и удельной поверхности титан-, кремний- и никельсодержащих оксидных систем от их состава;

 методом 3D микротомографии будет осуществлен неразрушающий контроль закрепления оксидных систем на поверхности стекловолокнистого материала;

- по воздействию исследуемых материалов на посевные качества семян, рост и развитие проростков яровой пшеницы, а также по влиянию оксидной систмы состава мол. %: 75TiO_2 – 20SiO_2 –5NiO на стекловолокнистом носителе на рост кишечной палочки (*Escherichia coli*) будет произведена оценка биологической безопасности, полученных композиционных материалов на основе стекловолокнистого материала с оксидными системами TiO₂, TiO₂– SiO₂, TiO₂–NiO, TiO₂–SiO₂–NiO.

- по модельной реакции окисления н-гептана будет дана оценка каталитической активности полученных композиционных материалов.

На основании полученных данных будет предложена технологическая схема получения нового каталитически активного материала.



TiO₂-SiO₂-NiO на поверхности стекловолокнистого носителя

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНО УСТОЙЧИВЫХ ЗОЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВОСПРОИЗВОДИМЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

3.1 Влияние равновесных химических процессов в C₄H₉OH–H₂O–HCl на агрегативную устойчивость золей – прекурсоров TiO₂

В диссертационной работе установлено, что время введения ТБТ в раствор $C_4H_9OH-H_2O-HC1$ оказывает влияние на реологические свойства получаемых золей. Как видно из рисунка 3.1.1 введение ТБТ не ранее чем через 30 мин после приготовления $C_4H_9OH-H_2O-HC1$ позволяет повысить устойчивость золя до 15 суток. Увеличение времени введения ТБТ на устойчивость золя не оказывает влияния.



Рисунок 3.1.1 – Зависимость агрегативной устойчивости золя от времени выдерживания C₄H₉OH–H₂O–HCl перед введением тетрабутоксититана

В связи с тем, что в смешанном растворе C₄H₉OH–H₂O–HCl, протекают процессы пересолватации протовнов, что сопровождается выравниванием

активностей ионов лиония, поэтому при приготовлении золей необходимо вести контроль не только концентрационных соотношений, температуры, pH среды, а также учитывать протекание равновесны процесс (уравнение 7, раздел 1.2.2), который может оказывать влияние на процессы созревания и агрегативную устойчивость золя.

По уравнению Нернста (уравнение 8) известно, что при постоянных концентрациях компонентов, участвующих в реакции значение электродного потенциала будет неизменным [143]:

$$E = E^{\circ} - 0,059 \cdot lg \,\frac{[C_4 H_9 O H_2^+]}{[H_3 O^+]} \tag{8}$$

Следовательно, значение потенциала стеклянного электрода (Е, мВ) относительно системы $C_4H_9OH-H_2O-HC1$ может служить экспрессным критерием оценки достижения в ней химического равновесия. Графическая зависимости изменения потенциала стеклянного электрода отностительно раствора $C_4H_9OH-H_2O-HC1$ от времени его отстаивания после приготовления показывает, что выравнивание значения потенциала в условиях постоянного перемешивания раствора, наступает через 30 мин после приготовления (рисунок 3.1.2, кривая *1*).



Рисунок 3.1.2 – Временная зависимость потенциала стеклянного электрода

относительно растворов растворов:

 $1 - C_4H_9OH-H_2O-HCl; 2 - C_4H_9OH-H_2O-HCl-NiCl_2$

В связи с этим, для повышения временного интервала реологической стабильности золей, введение ТБТ в раствор C₄H₉OH–H₂O–HCl необходимо производить после наступления в нем химического равновесия.

На рисунке 3.1.3 представлен ¹Н ЯМР-спектр н-бутанола Сравнение спектра со справочными данными показало, что он хорошо согласуется с литературными данными. На спектре фиксируется 5 сигналов с интегральной интенсивностью 3:9:9:4:3, соответствующих формуле CH₃CH₂CH₂CH₂OH. Триплетный сигнал на 0,606-0,644 ppm с интегральной интенсивностью 3 соответствует CH₃-группе, достаточно сложные мультиплетные сигналы в областях 1,026-1,119, 1,189-1261 и 3,231-3,276 ppm относятся к CH₂-группам. Сигнал в области 4,572-4,569 ррт относится к ОН-группе и представляет собой триплет. Это обусловлено спин-спиновым взаимодействием С протонами СН₂-группы [144]. Известно, что при отсутствии спин-спинового взаимодействия гидроксильной группы с H⁺ CH₂-группы, т.е. гидроксильный протон связан с кислородом, а условия обмена не созданы – триплетный сигнал гидроксильной группы превращается в один узкий сигнал.



Рисунок 3.1.3 – Спектр ¹Н ЯМР н-бутанола

Добавление воды (0,5 моль/л) и соляной кислоты (1,25·10⁻³ моль/л) к н-бутанолу приводит к химическому сдвигу гидроксильного протона в область сильного поля при 2,946 ppm и он представлен в виде синглета (рисунок 3.1.4). Площадь данного синглета 1,04 отражает число протонов, вызывающих данный сигнал.

Как уже упоминалось в разделе 1.2.2 спирты за счет межмолекулярных водородных связей способны образовывать непрочные ассоциаты. Для спиртов в равновесии с мономерами всегда сосуществует несколько типов ассоциатов. Поскольку протонный обмен между ассоциатами и мономером, с добавлеными соляной кислотой и водой, осуществляется очень быстро [146], в спектре регистрируются усредненный сигнал.



Рисунок 3.1.4 – Спектр ¹Н ЯМР спектроскопии С₄H₉OH–H₂O–HCl

В этом случае межмолекулярная водородная связь между молекулами н-бутанола не сохраняется, и сигнал гидроксильной группы смещается в область сильный полей [146].

Согласно рисунку 3.1.5, при введении ТБТ в никельсодержащую систему C₄H₉OH-H₂O-HCl-NiCl₂ через 30 минут после ее приготовления увеличивается временной интервал реалогической стабильности золей. Учитывая, что выравнивание значения потенциала стеклянного электрода относительно системы $C_4H_9OH-H_2O-HCl-NiCl_2$, при постоянном ee наступает 30 минут перемешивании, через после приготовления (рисунок 3.1.2, кривая 2), можно сделать вывод, что равновесные процессы протекающие в C₄H₉OH-H₂O-HCl-NiCl₂ оказывают существенное влияние на процессы гидролизи и поликонденсации ТБТ.



Рисунок 3.1.5 – Зависимость агрегативной устойчивости золя от времени выдерживания C₄H₉OH–H₂O–HCl–NiCl₂ перед введение тетрабутоксититана

При проведении дальнейших исследований все золи готовили с учетом контроля наступления химического равновесия в C₄H₉OH–H₂O–HCl или C₄H₉OH–H₂O–HCl–NiCl₂.

3.2 Влияние концентрационных соотношений компонентов на агрегативную устойчивость золей – прекурсоров оксидных систем *a*TiO₂-*b*SiO₂-*c*NiO

Как известно [106], ТБТ сильно подвергается реакциии гидролиза, при этом происходит образование связей Ti-O-Ti:

 $Ti(OC_4H_9)_4 + H_2O \rightarrow Ti(OC_4H_9)_3OH + C_4H_9OH;$

 $2\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{OH} \rightarrow (\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{-Ti-O} -\text{Ti-}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 + \text{H}_2\text{O};$

Известно [106, 108, 109, 115] что при приготовлении золей важно производить контроль концентрации H₂O (C_{H2O}).

Ранее полученные результаты показали, что для получения агрегативно устойчивых золей оптимальной концентрацией ТБТ в них является 0,1 моль/л [145]. Для гидролиза 0,1 моль/л ТБТ требуется не менее 0,4 моль/л H₂O. В связи с этим, при установлении зависимости агрегативной устойчивости золей от содержания в них H₂O, концентрация H₂O варьировалась от 0,4 до 0,7 моль/л (рисунок 3.2.1).



Рисунок 3.2.1 – Зависимость кинематической вязкости золей (С_(ТБТ) = 0,1 моль/л, бутанол) от концентрации дистиллированной воды моль/л: *1* – 0,40; *2* – 0,50; *3* – 0,55; 0*4* – 0, 60; 5 – 0,65; *6* – 0,70

Измерения вязкости производили до момента помутнения золя, что делает их непригодными для дальнейшего использования при получении

равномерных пленок. Кинетические кривые кинематической вязкости золей демонстрируют, что при повышении концентрации H₂O от 0,4 до 0,7 моль/л, увеличивается их вязкость, быстро появляется белый осадок. При этом временной интервал стабильности реологических свойств золей сокращается от 60 до 10 минут.

Вязкость получаемых золей с концентрацией воды $C_{H_{2O}} = 0,4$ моль/л при незначительно отличается от вязкости растворителя и максимально составляет v = 3,822 мм/с² (рисунок 3.2.1, кривая *1*). Это приводит к неравномерному закреплению оксидной системы на поверхности носителей (рисунок 3.2.2 *a*).





Рисунок 3.2.2 – Микрофотограции композиционных материалов, полученных из титансодержащих солей с концентрацией воды, моль/л: a - 0.4; a - 0.66

Согласно данным [146], которые показывают, что оксидные материалы получаемые золей соотношением Н₂О/ТБТ близким ИЗ с к стехиометрическому (H₂O/TБТ ~ 4) имеют развитую поверхноть, а также полученным результатам об агрегаттивной устойчивости золей c $C_{H_{2O}} = 0,5$ моль/л (рисунок 3.2.1, кривая 2) – значение $C_{H_{2O}} = 0,5$ моль/л можно считать оптимальным для получения композиционных материалов с равномерным распределением TiO₂ по поверхности носителя. В дальнейших исследованиях, при приготовлении всех серий золей, соблюдалось значение $C_{H^{2}O} = 0,5$ моль/л.

Как видно из рисунка 3.2.3, кинетические кривые вязкости золей (С_(ТБТ) = 0,1 моль/л, С_(H2O) = 0,5 моль/л) с разной концентрацией кислоты имеют схожий характер. Первые 5-6 ч с момента приготовления золей наблюдается рост их кинематической вязкости, затем наступает период стабильности. Рисунок 3.2.3 б демонстрирует, что введение соляной кислоты в состав золей позволяет повысить временной интервал их реологической стабильности. Устойчивость золей повышается за счет того, что кислой среде гидролиз ТБТ происходит с большей скоростью, при этом формируются неразветвленные частицы устойчивые агрегации [147, 148]. При к $1.25 \cdot 10^{-3}$ кислоты увеличении концентрации соляной золях от В до 6.10-2 моль/л наблюдается небольшое снижение их вязкости от 5,14 до 4,90 мм/с². Это связано с тем, что в кислой среде гидролиз происходит с большей скоростью, чем конденсация и формирующиеся при этом частицы имеют меньщий размер за счет их слабо разветвленной структуры.



Рисунок 3.2.3 – Временные зависимости вязкости золей ($C_{H2O} = 0,5$ моль/л; $C_{TET} = 0,1$ моль/л) при C_{HCI} моль/л: $1 - 1,25 \cdot 10^{-3}$; $2 - 2, 5 \cdot 10^{-3}$; $3 - 5 \cdot 10^{-2}$; $4 - 6 \cdot 10^{-2}$ а – первые часы созревания; б – до начала опалесценции

Исследование влияния кислотности среды на агрегативную устойчивость золей – прекурсоров TiO_2 показало, что при добавлении соляной кислоты в диапазоне ее концентраций от $1,25 \cdot 10^{-4}$ до $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л выпадает белый осадок в течение 60-70 минут, что является технологическим критерием их непригодности для достижения равномерного распределения оксидной системы по поверхности носителя.

1,25.10-3 моль/л соляной кислоты позволяет увеличить Введение временной интервал реологической стабильности ЗОЛЯ до 200 ч (рисунок 3.2.3, кривая 1). Дальнейшее увеличение HCl в диапазоне концентраций от 1,25.10-3 до 6.10-2 моль/л сопровождается увеличением временного интервала стабильности золя до 1000 часов (рисунок 3.2.3 б). 5ч после Установлено, что через приготовления золя c C_{HCL} порядка 10^{-3} моль/л (рисунок 3.2.3 *a*, кривые 1 *u* 2) вязкость золей становится постоянной и достигает 5,22–5,41 мм/с², для растворов с С_{ИСІ} порядка 10^{-2} моль/л вязкость стабилизируется через 6 ч и достигает 4.81–4.91 мм/с² (рисунок 3.2.3 *a*, кривые 3 и 4).

В таблице 3.2.1 указаны составы, время созревания и временные интервалы реологической стабильности золя, на протяжении которых возможно их использование для получения оксидных метериалов на основе диоксида титана.

Таблица 3.2.1 – Состав и временные интервалы стабильности золей для получения наноразмерных материалов на основе TiO₂.

Состав золя (моль/л %)	v, мм ² /с	Время	Интервал
		созревания, ч	стабильности, ч
$C_{H2O} = 0,5; C_{TET} = 0,1;$	5,14±0,01	6	194
$C_{HCl} = 1,25 \cdot 10^{-3}$			
$C_{H2O} = 0,5; C_{TET} = 0,1;$	5,07±0,01	6	500
$C_{HCl} = 2,5 \cdot 10^{-3}$			
$C_{H2O} = 0,5; C_{TET} = 0,1;$	4,96±0,01	5	800
$C_{HCl} = 5 \cdot 10^{-2}$			
$C_{H2O} = 0,5; C_{TET} = 0,1;$	4,90±0,01	5	>1000
$C_{HCl} = 6 \cdot 10^{-2}$			

Важно отметить, что в литературе отсутствует информация о получении агрегативно устойчивых золей, стабилизированных соляной кислоты с концентрацией порядока 10^{-3} моль/л. Поэтому в дальнейших исследованиях, при приготовлении всех серий золей, соблюдалось значение $C_{HCl} = 1,25 \cdot 10^{-3}$.

Далее в работе, для получения бинарных оксидных систем: 90TiO₂-10SiO₂, 80TiO₂-20SiO₂, 70TiO₂-30SiO₂, готовили золи C_{TOC} моль/л: 1,5·10⁻²; 3·10⁻²; 4,5·10⁻², соответственно.

Одновременное введение ТБТ и ТЭОС в C₄H₉OH–H₂O–HCl также сопровождается ростом вязкости золей, но наблюдается сокращение временного интервала их стабильности, и, как следствие, уменьшается время их пригодности для получения оксидных систем, в ряду составов: $100\text{TiO}_2 > 90\text{TiO}_2 - 10\text{SiO}_2 > 80\text{TiO}_2 - 20\text{SiO}_2 > 70\text{TiO}_2 - 30\text{SiO}_2$ (рисунок 3.2.4).



Рисунок 3.2.4 – Временные зависимости вязкости золей: $C_{H2O} = 0,5$ моль/л; $C_{TET} = 0,1$ моль/л; $C_{HCI} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при C_{TOOC} моль/л: $I - 1,5 \cdot 10^{-2}$; $2 - 3 \cdot 10^{-2}$; $3 - 4,5 \cdot 10^{-2}$

Этот факт объясняется высокой степенью гидролиза и поликонденсации ТБТ ТЭОС, приводят которые И К накоплению В растворе гидроксопроизводных ТЭОС (уравнение 9) гетероконденсации И гидролизованных молекул (уравнение 10) [149], что способствует ускорению процессов созревания и достижения стабильности в золях:

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \rightarrow Si(OC_2H_5)_3OH + C_2H_5OH$$
(9)

$$\Gamma i(OC_4H9)_3OH + Si(OC_2H_5)_3OH \rightarrow$$

$$\rightarrow (H_9C_4O)_3Ti-O-Si(OC_2H_5)_3 + H_2O$$
(10)
В таблице 3.2.2 указаны составы, время созревания и временные интервалы стабильности золей, на протяжении которых возможно их использование для получения оксидных систем состава TiO₂–SiO₂.

Таблица 3.2.2 – Состав и временные интервалы стабильности золей для наноразмерных материалов на основе TiO₂–SiO₂

		Время	Временной
Состав золей (моль/л)	v, мм ² /с	созревания, ч	интервал
			стабильности, ч
$C_{H2O} = 0.5; C_{TbT} = 0.1;$	5,21±0,01	8	370
$C_{\text{HCl}} = 2,5 \cdot 10^{-3} C_{\text{T} \to \text{OC}} = 1,5 \cdot 10^{-2};$			
$C_{H2O} = 0.5; C_{TET} = 0.1;$	5,31±0,01	5	272
$C_{HCl} = 2,5 \cdot 10^{-3} C_{T \to OC} = 3 \cdot 10^{-2}$			
$C_{H2O} = 0,5; C_{TET} = 0,1;$	5,41±0,01	5	203
$C_{\text{HCl}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ C}_{\text{T} \ni \text{OC}} = 4,5 \cdot 10^{-2}$			

 $(C_{NiCl2} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) Введение хлорида никеля В раствор С₄H₉OH–H₂O–HCl–TБТ снижает стабильность золя до 100 ч (рисунок 3.2.5). Вязкость в ряду золей, для получения оксидных систем 95TiO₂-5NiO > $85 \text{TiO}_2 - 10 \text{SiO}_2 - 5 \text{NiO} > 75 \text{TiO}_2 - 20 \text{SiO}_2 - 5 \text{NiO} > 55 \text{TiO}_2 - 30 \text{SiO}_2 - 5 \text{NiO},$ увеличивается (рисунок 3.2.5). Что может быть связано с образованием дополнительных продуктов гидролиза поликонденсации TOC c И катионами Ni²⁺.



Рисунок 3.2.5 – Кинетические кривые вязкости золей: ($C_{H2O} = 0,5$ моль/л; $C_{TET} = 0,1$ моль/л; $C_{HCI} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{NiCI2} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при $C_{T \ni OC}$ моль/л: I - 0; $2 - 1,5 \cdot 10^{-2}$; $3 - 3 \cdot 10^{-2}$; $4 - 4,5 \cdot 10^{-2}$

В таблице 3.2.3 указаны составы, время созревания и временные интервалы стабильности золей, на протяжении которых возможно их использование для получения оксидных систем состава TiO₂–NiO и TiO₂–SiO₂–NiO.

Таблица 3.2.3 – Состав и временные интервалы стабильности золей для получения пленок TiO₂–SiO₂–NiO

	_	Время	Временной
Состав золя (моль/л)	v, мм ² /с	созревания, ч	интервал
			стабильности, ч
$C_{H2O} = 0,5; C_{TET} = 0,1;$	4,81±0,01	8	112
$C_{HCl} = 2,5 \cdot 10^{-3} C_{T \to OC} = 1,5 \cdot 10^{-2};$			
$C_{NiCl2} = 2,3 \cdot 10^{-3}$			
$C_{H2O} = 0,5; C_{TET} = 0,1;$	4,86±0,01	8	92
$C_{HCl} = 2,5 \cdot 10^{-3} C_{T \to OC} = 1,5 \cdot 10^{-2};$			
$C_{NiCl2} = 2,3 \cdot 10^{-3}$			
$C_{H2O} = 0,5; C_{TET} = 0,1;$	4,97±0,01	8	42
$C_{HCl} = 2,5 \cdot 10^{-3} C_{T \to OC} = 1,5 \cdot 10^{-2};$			
$C_{NiCl2} = 2,3 \cdot 10^{-3}$			

3.3 Формирование и рост частиц в процессе созревания титан-, кремний-, никельсодержащих золей

На основании электрофоретических исследований установлено, что коллоидные частицы в золях имеют нейтральный заряд. Экспериментальные данные МУРР получали для 4 ключевых золей. На рисунке 3.3.1 приведены кривые малоуглового рассеяния для частиц, формирующихся в золях ($C_{H2O} = 0.5$ моль/л; $C_{TET} = 0.1$ моль/л; $C_{HCI} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в зависимости от времени, полученные с первой минуты его приготовления.

Видно, что в зависимости от времени наблюдается увеличение интенсивности рассеяния. Аналогичные данные были получены и для остальных систем. Следует отметить, что интенсивность рассеяния во всех случаях описывалась как I(h) ~ h^x , где *x*, в зависимости от системы и времени старения, находился в диапазоне от 1,5 до 2,0.



Рисунок 3.3.1 – Кривые рентгеновского рассеяния частиц золя: ($C_{H2O} = 0,5$ моль/л; $C_{TET} = 0,1$ моль/л; $C_{HCl} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в зависимости от времени его созревания

Согласно [150] по наклону кривых ренгеновского рассеяния можно исключить наличие компактных (сфероподобных) частиц в исследуемых системах, но в то же время может свидетельствовать как о наличии в них вытянутых частиц, так и фрактальных агрегатов. В пользу предположения о наличии в системе вытянутых частиц могут свидетельствовать ненулевые величины радиусов инерции поперечного сечения для данных систем. А также математическая обработка кривой рассеяния частиц титан-, кремний- и никельсодержащего золя (рисунок 3.3.2).

Математическая обработка кривой рентгеновского рассеяния показала, что ее возможно описать с помощью цилиндрического форм-фактора (рисунок 3.3.2 *a*). При фиксированном значении радиуса цилиндра 14 Å, получено распределение размеров частиц по их длинам(рисунок 3.3.2 *б*).





длинам цилиндров, (при фиксированном диаметре 14 Å)

Так, для исходного золя величины радиусов инерции поперечного сечения возрастают от 4 до 28 Å в зависимости от времени его созревания. Тем не менее, для однозначного определения форм-фактора частиц необходимы дополнительные данные. Поэтому из полученных кривых измерялась средняя величина так называемого радиуса инерции частиц (R_G), величина которой определяется однозначно по наклону кривой в соответствуещих координатах [149]. Данная величина зависит как от размера частиц, так и от их формы и в первом приближении может быть использована для оценки размеров частиц дисперсной фазы.

На рисунке 3.3.3 приведены зависимости величины радиусов инерции частиц, в исследуемых золей, от времени их созревания в диапазоне от 10 до 40000 мин (4 недели). Видно, что в течение первых дней идет интенсивное увеличение размеров частиц золя с последующим замедлением.



Рисунок 3.3.3 – Кинетические кривые радиусов инерции (R_G) частиц в золе (моль/л): $1 - C_{H2O} = 0.5$; $C_{TET} = 0.1$; $C_{HCI} = 2.5 \cdot 10^{-3}$; $2 - C_{H2O} = 0.5$; $C_{TET} = 0.1$; $C_{HCI} = 2.5 \cdot 10$; $C_{T \ni OC} = 3 \cdot 10^{-2}$; $3 - C_{H2O} = 0.5$; $C_{TET} = 0.1$; $C_{HCI} = 2.5 \cdot 10^{-3}$, $C_{NiCI2} = 2.3 \cdot 10^{-3}$; $4 - C_{H2O} = 0.5$; $C_{TET} = 0.1$; $C_{HCI} = 2.5 \cdot 10^{-3}$, $C_{NiCI2} = 2.3 \cdot 10^{-3}$; $4 - C_{H2O} = 0.5$; $C_{TET} = 0.1$; $C_{HCI} = 2.5 \cdot 10^{-3}$, $C_{T \ni OC} = 3 \cdot 10^{-2}$

После одной недели гелеобразования золя, размер частиц практически не меняется. Начальная величина радиуса инерции частиц во всех золях составила примерно 15 Å. В момент стабилизации золя состава моль/л: $C_{H2O} = 0,5; C_{TET} = 0,1; C_{HCI} = 2,5 \cdot 10^{-3},$ наблюдается максимальная величина частиц 63 Å. Введение в состав золя 3·10⁻² моль/л ТЭОС способствует замедлению роста частиц (рисунок 3.3.3, кривая 2), в период стабильности золя, формируются частицы несколько меньшего размера (максимальная величина радиуса инерции в данном случае составила 55 Å). Поскольку в случае гидролиза чистого ТЭОС характерно образование компактных сфероподобных частиц [151], а для наших золей компактных частиц не наблюдается, то предполагать, что тетраэтоксисилан можно гидролизуется / адсорбируется на поверхности титансодержащих частиц, что и приводит к некоторому замедлению скорости роста титансодержащих частиц по сравнению с исходным золем.

Как видно данных (рисунок 3.3.3 кривая *3*), введение ИЗ же 2,3·10⁻³ моль/л хлорида никеля значительно сильнее замедляет скорость роста титансодержащих частиц В золе, И по окончании 4 недель максимальная величина R_G для систем содержащих ионы никеля колеблется от 50 до 52 Å. Но стабилизации размеров частиц все же не наблюдается, т.е. при наличии дополнительного времени созревания размер частиц будет возрастать. Введение 3.10⁻² моль/л ТЭОС и 2,3.10⁻³ моль/л также немного замедляет скорость роста титансодержащих частиц.

Установлено, что в исследуемых системах происходит формирование несфероподобных частиц, полученные результаты могут свидетельствовать о наличии в растворах частиц вытянутой формы. Исходя из полученных данных установлено, что введение в состав системы ТЭОС и/или соли ионов никеля приводит замедлению скорости роста частиц, формирующихся в золях.

3.4 Применение стабильных золей для получения наноструктурированных оксидных материалов с воспроизводимыми оптическими характеристиками

С технологической точки зрения для композиционных материалов важным критерием является воспроизводимость их физико-химических свойств. Наиболее простыми и объективными методами контроля качественных параметров, например, тонких пленок являются оптические, в частности, эллипсометрические методы контроля, позволяющие экспрессно определить основные оптические характеристики функциональных оксидных слоев.

Как видно из рисунка 3.4.1 a и рисунка 3.4.1 b, толщина (d, нм) оксидных пленок TiO_2 – SiO_2 и TiO_2 – SiO_2 –NiO линейно изменяется от $12,02 \pm 0,67$ нм до $14,25\pm 0,65$ и от $13,06\pm 0,76$ до $14,95\pm 0,77$, соответственно, по мере увеличения содержания диоксида кремния от 0 до 30 мол. %.



Рисунок 3.4.1 – Влияние содержания SiO₂ на оптические свойства пленок состава (отношение в мол. %) *a*TiO₂–*b*SiO₂–*c*NiO: *a*, *в* – изменение толщины; *б*, *г* – изменение значения показателя преломления (доверительные интервалы, рассчитаны при n=5 и P=0,95)

Близкое значение толщины пленок объясняется близкими значениями кинематической вязкости золей, которых были ИЗ они получены (рисунок 3.1.6–3.1.8). Известно, что показатель преломления (n) сильно зависит от состава, толщины и неоднородности оксидной пленки и многих других параметров. Поэтому значение n пленок TiO₂ колеблется от 1,9 до 2,6 [152]. Отметим, что если бы микроструктура пленки оставалась неизменной при увеличении d, то величина n также не должна изменяться. Уменьшение n свидетельствует о существенных изменениях микроструктуры получаемых пленок. Учитывая, что нанесение золя осуществляли при

79

одинаковой скорости вращения кремневых подложек, можно считать, что для оксидных пленок TiO_2 –SiO₂ и TiO_2 –SiO₂–NiO, при близких значениях их толщин, уменьшение n от 2,307±0,037 до 2,056±0,041 и от 2,362±0,032 до 2,138±0,041, соответственно, по мере увеличения содержания диоксида кремния от 0 до 30 мол. %, вероятнее всего связано с микроструктурными изменениями пленок.

Результаты статистической обработки результатов (при доверительной вероятности P = 0,95, и объеме выборки n = 5) показали, что для пленок 100TiO₂, 90TiO₂-10SiO₂, 80TiO₂-20SiO₂, 70TiO₂-30SiO₂,95TiO₂-5NiO, 85TiO₂-10SiO₂-5NiO, 75TiO₂-20SiO₂-5NiO, 65TiO₂-30SiO₂-5NiO, полученных из агрегативно устойчивых золей, значения d и n отклоняются с ошибкой 5 и 2 % соответственно.

Выводы по главе 3

1. Опираясь полученную зависимость агрегативной на устойчивости золей OT времени введения тетрабутоксититана В никеля (II) установлено, солянокислый спиртовой раствор что ДЛЯ увеличения временного интервала реологической стабильности титан-, кремний- и никельсодержащих золей, предназначенных для формирования оксидных пленок $a TiO_2 - bSiO_2 - cNiO$, введение смеси тетрабутоксититана с тетраэтоксисиланом В систему $C_4H_9OH-H_2O-HCl-NiCl_2$ необходимо производить после наступления в ней химического равновесия.

2. Результаты ¹Н ЯМР-спектроскопии показали, что в спектре чистого бутанола гидроксильный протон проявляется в виде триплета при $\delta_{OH} = 4,584$ ppm, добавление кислотных ионов (H⁺) приводит к исчезновению расщеплений и превращению сигнала ОН-группы в синглет при $\delta_{OH} = 2,946$ ppm, это указывает на то, что при смешении бутанола, воды и соляной кислоты внутримолекулярная водородная связь между молекулами н-бутанола разрушается.

3. Установлено, что на первой минуте получения золя происходит образование незаряженных частиц несферической формы, радиус которых не превышает 15 Å.

4. Установлено, что в первые 6 суток созревания золей наблюдается интенсивный рост частиц, при этом введение в их состав ТЭОС и ионов никеля способствует замедлению их роста. Важно отметить, что стабилизация вязкости золя наступает через 5-6 ч после их приготовления, а стабилизация размеров частиц происходит лишь на 6 сутки. В связи с этим, для повышения качества получаемых материалов нанесении золя на подложки необходимо производить на 6 сутки их созревания.

5. Результаты ¹Н ЯМР-спектроскопии показали, что в спектре чистого бутанола гидроксильный протон проявляется в виде триплета при $\delta_{OH} = 4,584$ ppm, добавление кислотных ионов (H⁺) приводит к исчезновению расщеплений и превращению сигнала ОН-группы в синглет при $\delta_{OH} = 2,946$ ppm, это указывает на то, что при смешении бутанола, воды и соляной кислоты протекают процессы разрушения ассоциатов н-бутанола.

6. Опираясь полученную зависимость агрегативной на устойчивости золей тетрабутоксититана ОТ времени введения В солянокислый спиртовой никеля (II) раствор установлено, ЧТО для увеличения временного интервала реологической стабильности золей, предназначенных для формирования оксидных пленок $aTiO_2-bSiO_2-cNiO_3$, тетрабутоксититана тетрабутоксититана введение или смеси С необходимо тетраэтоксисиланом В систему $C_4H_9OH-H_2O-HCl-NiCl_2$ производить после наступления в ней химического равновесия.

7. Кинетические кривые вязкости золей подтверждают, что тетрабутоксититан сильно подвержен гидролизу; при постоянной концентрации 0,1 моль/л, увеличение концентрации воды от 0,5 до 0,77 моль/л сокращает временной интервал реологической стабильности золей от 60 до 5 минут. Для получения агрегативно устойчивых золей, значение $C_{H2O} = 0,5$ моль/л признано оптимальным и соблюдалось при приготовлении всех серий растворов. При этом по стехиометрии для полного гидролиза 0,1 моль/л ТБТ такого количества воды будет достаточно.

8. В присутствии соляной кислоты повышается устойчивость золей за счет предотвращения агрегации в них частиц. Исследование влияния кислотности среды на агрегативную устойчивость золей – прекурсоров TiO_2 показало, что добавление соляной кислоты в диапазоне ее концентраций от $1,25 \cdot 10^{-4}$ до $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л приводит к быстрому помутнению растворов в течение 60-70 минут. При введении HCl в диапазоне концентраций от $1,25 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л увеличивается временной интервал стабильности золей от 200 до 1000 ч.

9. Одновременное введение тетрабутоксититана И тетраэтоксисилана в C₄H₉OH-H₂O-HCl сопровождается ростом вязкости золей, и наблюдается сокращение времени их реологической стабильности, и как следствие пригодности для получения пленок, в ряду составов - $100 \text{TiO}_2 > 90 \text{TiO}_2 - 10 \text{SiO}_2 > 80 \text{TiO}_2 - 20 \text{SiO}_2 > 70 \text{TiO}_2 - 30 \text{SiO}_2$. прекурсоров: Этот факт объясняется высокой степенью гидролиза и поликонденсации тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана, которые приводят к накоплению в растворе гидроксопроизводных тетраэтоксисилана и гетероконденсации гидролизованных способствует молекул, ЧТО ускорению процессов созревания и достижения стабильности в золей.

10. Руководствуясь кинетическими кривыми изменения кинематической вязкости золей определены их оптимальные составы и временные интервалы реологической стабильности.

11. Методом золь-гель синтеза, из устойчивых к разрушению, золей получены тонкие пленки состава: TiO_2 , TiO_2 – SiO_2 , TiO_2 – SiO_2 –NiO, с высокой степенью воспроизводимостью оптических свойств. Исследования условий получения золя помогли установить временные условия введения и смешения исходных веществ, необходимых для получения оксидов оксидных пленок. Методом эллипсометрии установлено, что толщина пористых пленок TiO₂ с показателем преломления 2,307 составляет 12 нм. При введении

оксидов кремния и/или никеля в состав пленок значения показателя преломления линейно уменьшается на 2-11 %.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА, КРЕМНИЯ И НИКЕЛЯ

4.1 Выбор составов для исследования

Анализ литературы по формированию катализаторов на основе TiO₂ показал, что для улучшения функциональных характеристик получения качественного продукта осуществляют стабилизацию самой активной фазы диоксида титана (анатаз). Для этого и для повышения адгезионой способности пленки в их состав вводят связующий компонент, а для формирования дополнительных активных центров – модификаторы.

В разделе 2.1 (таблица 2.1.1) приведены основные компоненты, использованные для приготовления тонких пленок, выбор которых был осуществлен по результатам анализа научной, научно-технической и патентной литературы.

Выбор стекловолокнистого материала, в качестве носителя получаемых пленок, связан с его высокой термической устойчивостью, механической прочностью, низкими значениями гидравлического сопротивления, а также гибкости, что способствует использованию получаемых катализаторов в микрореакторах.

При разработке составов катализаторов стремились обеспечить равномерное закрепление оксидной пленки поверхности CBM, на содержание в образцах не более 30 мол % SiO₂ связано с тем, что при концентрации SiO₂ получаемый композиционный материал большей приобретает хрупкость. Как показывает анализ научной литературы, при содержании в TiO₂ более 10 мол. % NiO кристаллизуется никельсодержащая фаза, а это может способствовать формированию неоднородности оксидной пленки. На рисунке 4.1.1 представлена диаграмма состояния оксидной системы TiO₂-SiO₂-NiO, на которой отмечены области получаемых нами дисперсных систем и оксидных пленок.



Рисунок 4.1.1 – Диаграмма фазового состояния TiO₂-SiO₂-NiO системы [153], мол %: *1* – 85TiO₂–10SiO₂–5NiO; *2* – 75TiO₂–20SiO₂–5NiO; *3* – 65TiO₂–30SiO₂–5NiO; *4* – 80TiO₂–10SiO₂–10NiO; *5* – 70TiO₂–20SiO₂–10NiO; *6* – 60TiO₂–30SiO₂–10NiO;

4.2 Процессы формирования оксидных систем TiO₂, TiO₂-SiO₂, TiO₂-NiO, TiO₂-SiO₂-NiO, их фазовый состав и структура

Согласно результатам термического анализа, нагревание прекурсора TiO₂ представляет собой многостадийный процесс разложения, при этом наблюдается снижение массы образца около 30 % (рисунок 4.2.1). В диапазоне температур от 25 до 900 °С на ДСК фиксируется два термических эффекта. Первый (T_{max}=112 °C), сопровождающийся поглощением тепла, и масс-спектрометрии, физически согласно соответствует удалению сорбированной воды, масс-спектрометр фиксирует при ЭТОМ m/z = 18 (рисунок 4.2.1), значение ионного тока в масс-спектре Н₂О составляет 8,1·10⁻⁹ А. Дальнейшее повышение температуры до 135 °С приводит к появлению хлороводорода в продуктах термолиза, при этом в

температурном интервале 135-600 °C масс-спектрометр регистрирует m/z = 35 и 36.





При нагревании образца от 160 до 450 °C отмечается наибольшая уменьшение массы 23,31 %, соответствующая выгоранию остаточных бутокси-групп, присутствующих в исходном образце, при этом масс-165–245 °С регистрируется температурном интервале спектрометр В осколочные ионы с массовыми числами 31, 41 и 56. Масс-спектры демонстрируют, что процесс кристаллизации анатаза [154] накладывается на процесс горения остаточных бутокси-групп и удаления хлороводорода, что видно по профилю масс 44 (CO₂) и 36 (HCl). При дальнейшем нагревании образца от 600 до 900 °C на ДСК не наблюдается никаких эффектов и масса образца не изменяется (рисунок 4.2.1), что может быть связано с полным разложением образца с образованием TiO₂.

Опираясь на результаты термического анализа (рисунок 4.2.1) и литературные данные о фазовом переходе анатаз-рутил [18], температурная обработка прекурсора TiO₂ не менее 600 °C позволит полностью разложить образец с образованием диоксида титана. Как показали результаты РФА (рисунок 4.2.2), в фазовом составе TiO₂, полученного при 600 °C, присутствуют кристаллиты рутила с размером OKP ~ 38–40 нм (таблица 4.2.1).



Рисунок 4.2.2 – Рентгенограмма дисперсных порошков: (отношение в мол. %): *1* – TiO₂; *2* –95TiO₂–5NiO; *3* – 90TiO₂–10NiO

Повышение температуры прокаливания TiO_2 способствует увеличению средних размеров его кристаллитов. А как известно, фаза рутила является термодинамически устойчивой при размере кристаллитов > 35 нм [23]. Следовательно, повышение температуры прокаливания прекурсора TiO_2 , может привести к увеличению в TiO_2 содержания модификации рутила [155, 156]. Поэтому, в дальнейшем, все образцы подвергались температурной обработке при 600 °C.

Таблица 4.2.1 – Параметры кристаллической решетки TiO₂ в оксидных дисперсных системах различных составов

	-	Тетрагональная TiO ₂ (I41/amd)					
Состав, мол. %	Фаза TiO ₂	Фаза				Размеры	Объем
		a, Å	b, Å	c, Å	ОКР, нм	элементарной	
						ячейки, Å ³	
100TiO ₂	анатаз	3.78	3.78	9.52	29-34	136,24	
	рутил	2,96	2,96	4,59	38-40	40,22	
90TiO ₂ -10SiO ₂	анатаз	3.79	3.79	9.47	3.4	136,3153	
$80TiO_2 - 20SiO_2$	анатаз	3.79	3.79	9.46	3.8	135,5977	
95TiO ₂ –5NiO	анатаз	3.78	3.78	9.520	25-32	136,3712	
90TiO ₂ -10NiO	анатаз	3.78	3.78	9.516	25-31	136,2707	

ИК-спектры полученного при 600 °С TiO_2 (рисунок 4.2.3, кривая *1*) указывают на то, что в процессе сгорания органических соединений, часть углекислого газа сорбируется на поверхности TiO_2 , о чем свидетельствует характерная полоса поглощения CO₂ с максимумом 2342 см⁻¹.



Рисунок 4.2.3 – ИК-спектры порошков (отношение в мол. %): *1* – TiO₂; *2* – 90TiO₂-10SiO₂; *3* – 80TiO₂-20SiO₂; *4* – 95TiO₂–5NiO; *5* – 90TiO₂–10NiO. На вставке изображена интенсивность полосы поглощения, характерной для CO₂

В ИК спектрах TiO₂ (рисунок 4.2.3, кривая *1*), наблюдается широкая полоса с максимумом поглощения при 3420 см⁻¹, соответствующая

валентным колебаниям адсорбированной воды и гидроксильных групп, связанных с поверхностью оксида титана. Полоса поглощения при 1605 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям δ (НОН) адсорбированной воды [157]. Полосу поглощения 1093 см⁻¹ обычно относят к деформационным колебаниям групп Ті–ОН [156]. В ИК-спектрах зафиксирована полоса при 983 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям δ (\equiv Ti–O(H)–Ti \equiv) в массивном TiO₂ [156, 158]. Область низких частот 500-800 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям v (TiO). Полосу поглощения при 483 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям Ti-O-Ti связей в фазе анатаз [159]. В ИК спектре образца TiO₂ перекрываются полосы поглощения при 578 и 620 см⁻¹, характерные для колебаний Ті–О связей в октаэдре ТіО₆ рутила [158] И анатаза [160], соответственно, ЧТО указывает на одновременное присутствие в оксидной системе рутила и анатаза, что также хорошо подтверждается данными РФА (рисунок 4.2.2, дифрактограмма 1).

Сравнение масс-спектров, полученных при термическом анализе прекурсоров TiO₂ и оксидной системы TiO₂–SiO₂ показало, что в процессе термической обработки прекурсора системы TiO₂–SiO₂, в отличие от прекурсора TiO₂ процесс термодеструкции сопровождается выделением большего количества сорбированной воды, и это подтверждается, тем что отношение ионных токов H₂O (TiO₂–SiO₂) / H₂O (TiO₂) = 10,4·10⁻⁹ /8,1·10⁻⁹ и составляет 1,28 (рисунок 4.2.1 и рисунок 4.2.4).

Также установлено, что при формировании системы TiO_2-SiO_2 выделяется большее количество углекислого газа, чем для прекурсора TiO_2 , и отношение ионных токов CO_2 (TiO_2-SiO_2) / CO_2 (TiO_2) = 7,47 $\cdot 10^{-10}/5,63 \cdot 10^{-10}$ составляет 1,33 (рисунок 4.2.1 и рисунок 4.2.4). Это может быть связано с тем, что при термической обработке исследуемых материалов на поверхности бинарной системы TiO_2-SiO_2 сорбируется меньшее количество углекислого газа, чем на TiO_2 . Что подтверждают ИК-спектры (рисунок 4.2.3, кривая *1–3*), из анализа которых видно, что с увеличением содержания SiO_2 в составе оксидной системы, уменьшается интенсивность полосы поглощения с максимумом при 2342 см⁻¹, соответствующей СО₂.



Рисунок 4.2.4 – Термограмма и масс-спектры масс-спектры газов, образующихся при нагревании прекурсора оксидной системы состава, мол. % 80TiO₂–20SiO₂

Согласно результатам РФА, в присутствии диоксида кремния на рентгенограммах оксидной системы TiO_2 –SiO₂, прокаленной при 600 °C, отсутствуют дифракционные пики, характерные для TiO_2 со структурой рутила. Это объясняет исчезновение на ИК-спектрах систем TiO_2 –SiO₂ полосы поглощения при 578 см⁻¹, характерной для колебаний связи Ti–O в рутиле (рисунок 4.2.3, кривые 1–3), и указывает на отсутствии в фазовом составе TiO₂ рутила. Как показывают результаты РФА, размер кристаллитов анатаза в системе TiO₂–SiO₂ значительно меньше, чем в TiO₂ (таблица 4.2.1). Это хорошо согласуется с литературными данными, которые показали, что SiO₂ в составе диоксида титана сокращает размер его кристаллитов и сдерживает их рост, что позволяет стабилизировать TiO₂ в фазе анатаза [18]. Параметры элементарной ячейки, вычисленные для исследуемых образцов, указывают на разницу кристаллической структуры исследуемых образцов, так как объемы элементарных ячеек анатаза в образцах состава (мол. %): 90TiO₂–10SiO₂ и 80TiO₂–20SiO₂ отличается от объема для TiO₂.

С увеличением содержания от 10 до 20 мол. % SiO₂ на ИК-спектрах систем TiO_2 –SiO₂ увеличивается интенсивность полосы поглощения с максимумом 768 см⁻¹, характерной для валентных колебаний Ti–O тетраэдра TiO₄ (рисунок 4.2.3, кривые 2 и 3).

При нагреве прекурсора никельсодержащей бинарной системы TiO_2 -NiO наблюдается уменьшение массы образца (рисунок 4.2.5). На TГ можно выделить четыре температурных диапазона, в которых наблюдается нелинейное уменьшение массы образца: от 25 до 140 °C, от 140 до 426 °C, от 426 до 568 °C и от 568 до 900 °C.



Рисунок 4.2.5 – Термограмма и масс-спектры прекурсора оксидной системы состава, мол. % 95TiO₂–5NiO

Первый широкий и небольшой эндотермический пик при 94 °C соответствует отщеплению связанной воды в количестве 7,35 %. В диапазоне температур 140–426 °C и 426–568 °C на ДСК зафиксированы

экзотермический эффекта, сопровождающихся уменьшением массы образца на 17,84 %. Согласно масс-спектрам, первый пик на ДСК при 265 °C соответствует, преимущественно, выделению продуктов разложения бутанола (m/z =31, 41 и 56) и продуктов его горения: CO_2 (m/z = 44) и H₂O (m/z = 18). Пик на ДСК при 554 °C, соответствует горению выделяющихся из образца органический веществ, сопровождающегося выделением CO_2 . В интервале температур 140–370 °C масс-спектрометр фиксирует m/z = 35 и 36, которые можно отнести к хлороводороду.

В ИК-спектрах образцов TiO_2 -NiO (рисунок 4.2.3, кривая 4 и 5), полученных при 600 °C, наблюдается широкая полоса поглощения в области 460-710 см⁻¹ и полоса при 775 см⁻¹, которые характерны для колебаний Ni-O с ионом никеля Ni²⁺ в тетраэдрической координации. В ИК спектрах оксидной системы TiO2-NiO с ростом в образце содержания NiO интенсивность полосы поглощения при 2342 см⁻¹ увеличивается. Это может быть термической связано с тем, что В процессе обработки никельсодержащих образцов на поверхности оксидной системы TiO₂-NiO сорбируется большее количество углекислого газа, чем на TiO₂.

Рентгенографические исследования показали, что оксидная система состава 95TiO_2 –5NiO (мол. %) преимущественно представлена диоксидом титана со структурой анатаз (рисунок 4.2.2, кривая 2) со средним размером OKP ~ 25-32 нм и с параметрами кристаллической решетки *a*=3.7848(2) Å и *c*=9.520(1) Å (таблица 4.2.1). При увеличении содержания NiO до 10 мол. % в оксидной системе TiO₂–NiO наблюдается появление на дифрактограмме рефлексов, характерных для NiTiO₃ (рисунок 4.2.2, кривая *3*).

Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) высушенного при 80 °С прекурсора оксидной системы TiO₂–SiO₂–NiO представлены на рисунке 4.2.6.

При нагреве образца протекает процесс формирования оксидной системы TiO₂-SiO₂-NiO имеющий сложных характер, включающий в себя

4 этапа: от 25 до 150 °C, от 150 до 269 °C, от 269 до 479 °C, от 479 до 900 °C, при этом потеря массы образца составила 30 %.



Рисунок 4.2.6 – Термограмма и масс-спектры масс-спектры газов, образующихся при нагревании прекурсора оксидной системы состава, мол. % TiO₂–SiO₂–NiO

Первый широкий и небольшой эндотермический пик при 99 °С соответствует отщеплению связанной воды в количестве 7,1 %. В диапазоне температур 150-269 °С На ДСК отмечается экзотермический эффект $(T_{max} = 265 \text{ °C})$, согласно ТГ в этом интервале наблюдается наибольшее (13,7 %). уменьшение массы образца Опираясь на данные массспектрометрии, это связанно с выгоранием остатков бутанола (m/z = 31, 41 и 56) и продуктов его глубокого окисления: H_2O (m/z = 18) и CO_2 (m/z = 44). При дальнейшем повышении температуры от 269 до 479 °С на ДСК фиксируется экзотермический эффект при 391 °C, соответствующий горению выделяющихся из образца органический веществ и выделению СО₂.

В интервале температур 160–370 °С наблюдается выделение хлороводорода. С дальнейшим ростом температуры 479 до 800 °С появление эндо- и экзотермических эффектов не наблюдается. Выделение CO₂ выше 800 °С со соответствующим выделением тепла и небольшим уменьшением массы (1,42 %) можно объяснить выгоранием остаточного углерода/кокса, который мог образоваться в результате плохой доступности образца для кислорода (тигель с образцом сообщался с атмосферой через маленькое отверстие в крышке).

На рисунке 4.2.7 представлены ИК-спектры тройной оксидной системы TiO₂–SiO₂–NiO.



Рисунок 4.2.7 – ИК спектры порошков (соотношение в мол. %): 1 – 85TiO₂–10SiO₂–5NiO; 2 – 80TiO₂–10SiO₂–10NiO; 3 – 75TiO₂–20SiO₂–5NiO; 4 – 70TiO₂–20SiO₂–10NiO

Наличие полосы поглощения при 620 см⁻¹ и отсутствие полосы с максимумом поглощения 578 см⁻¹, характерной для Ті–О колебаний в октаэдре TiO₆, свидетельствует о том, что диоксид титана в оксидной системе находится в модификации анатаза (параметры кристаллической решетки

представлены в таблице 4.2.2). Это хорошо подтверждается данными РФА (рисунок 4.2.8).

Таблица 4.2.2 – Параметры кристаллической решетки TiO₂ в оксидных дисперсных системах различных составов

		Тетрагональная TiO ₂ (I41/amd)				
Состав, мол. %	Фаза Т:О	a, Å	b, Å	c, Å	Размеры ОКР, нм	Объем элементарн
	1102					ой ячейки, Å ³
85TiO ₂ -10SiO ₂ -5NiO	анатаз	3.776	3.776	9.423	6.6	134,3548
80TiO ₂ -10SiO ₂ -10NiO	анатаз	3.783	3.783	9.446	8.2	135,1825
75TiO ₂ -20SiO ₂ -5NiO	анатаз	3.7842	3.7842	9.516	4.1	136,2707
70TiO ₂ -20SiO ₂ -10NiO	анатаз	3.791	3.791	9.44	4.4	135,6687

Подобно ИК-спектрам бинарных оксидных систем TiO_2 -NiO, ИК-спектры систем TiO_2 -SiO₂-NiO имеют полосу поглощения при 775 см⁻¹, характерную для колебаний Ni-O с ионом Ni²⁺ в тетраэдрической координации (рисунок 4.2.7).



Рисунок 4.2.8 – Рентгенограмма порошков: (отношение в мол. %): 1 – 85TiO₂–10SiO₂–5NiO; 2 – 80TiO₂–10SiO₂–10NiO;3 – 75TiO₂–20SiO₂–5NiO; 4 – 70TiO₂–20SiO₂–10NiO

Также наблюдается широкая полоса с максимумом поглощения при 3437 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям ОН-групп, связанных с поверхностью оксида, и полосы поглощения при 1605 см⁻¹, 1355 см⁻¹, характерные для деформационных колебаний δ (НОН) адсорбированной воды.

Анализ результатов РФА оксидных систем TiO₂–SiO₂–NiO показал, что появление на дифрагтограмме пиков, характерных для кристаллического NiO, наблюдается при 10 мол.% NiO.

4.3 Физико-химические свойства оксидных систем TiO_2 , TiO_2 -SiO₂, TiO_2 -NiO, TiO_2 -SiO₂-NiO на поверхности стекловолокнистого материала

Нанесение золей на поверхность CBM (марки КС-151-ЛА (ОАО «НПО Стеклопластик»), содержащего 85 % SiO₂, 14 % ZrO₂, 0,8 % Al₂O₃ и 0,2 % Na₂O производили на третий день созревания ПОР методом погружения носителя в золь. В 10 мл золя погружали 3 г CBM. В дальнейшем CBM проходил две стадии термической обработки: сушка при 80°C в течение 1 часа и прокаливание при 600°C в течение 1 часа.

На рисунке 4.3.1 представлены микрофотографии CBM, на поверхности которого нанесены оксидные системы на основе TiO₂, SiO₂, NiO.



Рисунок 4.3.1 – Микрофотографии оксидных систем, закрепленных на поверхности стекловолокнистого материала (в мол. %): *a* – TiO₂; *б* – TiO₂–SiO₂; *в* – 95TiO₂–5NiO; *г* – 75TiO₂–20SiO₂–5NiO

Данные электронной микроскопии для TiO_2 (рисунок 4.3.1 *а* и б) и оксидной системы TiO_2 –SiO₂ демонстрируют равномерность их распределения по поверхности CBM.

Состав 95TiO₂-5NiO (мол. %) неравномерно покрывает поверхность стекловолокна, имеются трещины и разрывы (рисунке 4.3.1 в). Как показано рисунке 4.3.1 г. введение 20 мол. % SiO₂ В состав на оксилной системы TiO₂-NiO приводит к более равномерному распределению по поверхности носителя, но на некоторых нитях СВМ имеется наросты. Это обусловлено, вероятно, осаждением оксидной системы из избытка золя в областях между отдельными волокнами, содержащих раствор, удерживаемый капиллярными силами. Следует отметить, что титан, кремний и никель равномерно распределены по поверхности стекловолокна (приложение В).

Примеры поперечных сечений CBM, на поверхности которого закреплен диоксид титана представлены на рисунке 4.3.2.



Рисунок 4.3.2 – Виртуальные продольные сечения полученные методом компьютерной микротомографии стекловолокнистого материала с TiO₂:

а – без среза, б – произведен компьютерный срез нескольких слоев

На рисунке 4.3.2 *а* визуально различается два цвета: зеленый цвет относится к материалу с более высокой плотностью, т.е. стекловолокна, красный – к TiO₂, который имеет меньшую плотность. Рисунок 4.3.2 *а* демонстрирует, что в ходе пропитки и термической обработки происходит закрепление диоксида титана на поверхности стекловолокна. Следует

отметить, что концентрирование оксидной системы происходит в узлах между волокон. На рисунке 4.3.2 δ показано, что TiO₂ закрепляется преимущественно на поверхности стеклонитей.

На рисунке 4.3.3 представлены спектры ЭСДО исходного СВМ (рисунок 4.3.3, кривая 1) и образца с нанесенной пленкой TiO₂ (рисунок 4.3.2, кривая 2).



Рисунок 4.3.3 – Спектры ЭСДО: 1 – стекловолокнистый материал; 2 – стекловолокнистый материала с TiO₂; На вставке зависимость $(\alpha \cdot hv)^{1/2} = f$ (hv)

Видно, что для образца TiO₂, нанесенного на CBM, наблюдается поглощение в области выше 28 000 см⁻¹. Из спектра ЭСДО CBM с нанесенным TiO₂, но перестроенного в координатах: коэффициент поглощения от энергии кванта, $(\alpha \cdot hv)^{1/2}(hv)$ (рисунок 4.3.3, вставка) видно, что значение энергии края фундаментального поглощения равно 3,1 ± 0.1 эВ, что соответствует, согласно [161], диоксиду титана со структурной анатаза.

Данные ЭСДО также согласуются с данными РФА (рисунок 4.3.4), которые подтверждают, что диоксид титана на стекловолокнистом носителе имеет структуру анатаза



Рисунок 4.3.4 – Рентгенограмма TiO₂, закрепленного на поверхности стекловолокнистого материала:

 1 – рентгенограмма в области самых сильных пиков анатаза и рутила с накоплением 60 секунд в точке;

2 – обзорная рентгенограмма снята с накоплением 3 секунды в точке

Введение кремневой и/или никелевой оксидных добавок в состав TiO₂, сопровождается смещением его КФП в область коротких длин волн, и как следствие, уменьшением значения ширины запренной зоны материала (таблица 4.3.1). Это может быть связано с небольшим искажением кристаллической решетки формирующегося на поверхности CBM анатаза, что подтверждает РФА соответствующих порошков (таблица 4.2.1 и таблица 4.2.2).

Таблица 4.3.1 – Значение E_g оксидных пленок на поверхности стекловолокнистого материала, рассчитанное по спектрам поглощения в координатах hv от $(\alpha hv)^{1/2}$

Состав композита (состав оксидной системы в мол. %)	E _g , эB
$CBM + TiO_2$	3,10
$CBM + 90TiO_2 - 10SiO_2$	3,05
$CBM + 80TiO_2 - 20SiO_2$	3,00

100

продолжение таблицы 4.3.1	
$CBM + 70TiO_2 - 30SiO_2$	2,60
CBM+95TiO ₂ –5NiO	2,60
CBM+85TiO ₂ -10SiO ₂ -5NiO	3,00
CBM+75TiO ₂ -20SiO ₂ -5NiO	2,80
CBM+65TiO ₂ -30SiO ₂ -5NiO	2,70

На рисунке 4.3.5 показаны адсорбционные кривые азота, полученные для TiO₂ и оксидных систем: TiO₂–SiO₂, TiO₂–NiO, TiO₂–SiO₂–NiO на поверхности CBM.



Рисунок 4.3.5 – Изотермы адсорбции N₂ для образцов: *1* – стекловолокнистый материал, *2* – стекловолокнистый материал с TiO₂,

3 - стекловолокнистый материал с оксидной системой TiO₂-SiO₂,

4 – стекловолокнистый материал с оксидной системой TiO₂–NiO,

5 – стекловолокнистый материал с оксидной системой TiO₂–SiO₂–NiO.

На вставке показано распределение пор по размерам на примере TiO_2 на

стекловолокнистом материале

Площадь удельной поверхности (S_{уд}) и средний размер пор для CBM и TiO₂ И оксидных систем: TiO_2 -SiO₂, TiO_2 -NiO, TiO₂-SiO₂-NiO на поверхности CBM рассчитаны по полученным изотермам адсорбции (рисунок 4.3.5.). В таблице 4.3.2 представлены текстурные

характеристики оксидных пленок: TiO_2 , TiO_2 - SiO_2 , TiO_2 -NiO, TiO_2 - SiO_2 -NiO на поверхности CBM.

Оценка параметров пористой структуры и площади удельной поверхности CBM показала, что закрепление на поверхности CBM диоксид титана способствует появлению микро пор, средний размер которых составляет 3,1 нм, при этом значение удельной поверхности материала CBM от 0,3 до 2,5 м²/г. Учитывая, что на поверхности 1 г CBM закреплено ~ 0,033 г оксидного слоя, то значение удельной поверхности последнего составляет ~ $80 \text{ м}^2/\text{г}$, что является типичной величиной для анатаза [162].

Таблица 4.3.2– Текстурные характеристики TiO₂ и оксидных систем мол. %: TiO₂–SiO₂, TiO₂–NiO, TiO₂–SiO₂–NiO на поверхности CBM

Состав композита		Суммарный	Средний
(стекловолокнистый	$S(1) x^{2}/r^{*}$	объем пор,	размер пор, нм
материал с оксидной	З уд(БЭТ), М /1	см ³ /г	
системой (состав в мол. %)			
CBM	0,3	-	-
$CBM + TiO_2$	2,5	0,0019	3,1
$CBM + 80TiO_2 - 20SiO_2$	1,0	0,0012	4,5
CBM+95TiO ₂ –5NiO	4,4	0,0031	2,8
CBM+75TiO ₂ -20SiO ₂ -5NiO	2,5	0,0021	3.3

^{*} – для определения удельной поверхности использовали теорию Брунауера, Эммета и Теллера (БЭТ).

Как видно на ДСК (см. вставку рисунок 4.3.6) вероятнее всего фазовый переход анатаз-рутил на СВМ начинается при 765 °C. Результаты термического анализа показали, что экзо эффект при 765 °C наблюдается для всех получаемых оксидных систем.

Один слой частиц диоксида титана с размером 18 нм на поверхности CBM (начальная $S_{yg} = 0.3 \text{ m}^2/\Gamma$) позволяет распределить 0,015 г TiO₂. Оставшаяся часть диоксида титана, локализуется в узлах CBM и в зонах контакта отдельных нитей.



Рисунок 4.3.6 – ДСК кривая для TiO₂ на поверхности CBM

Оксидная система состава мол. %: $80\text{TiO}_2-20\text{SiO}_2$ на CBM также является микропористой, средний размер пор составляет 4,5 нм. Распределение пор по размерам свидетельствует о небольшом количестве мезопор диаметром около 10 нм. По изотерме адсорбции видно, что оксидная система состава мол. %: $80\text{TiO}_2-20\text{SiO}_2$ на CBM, в отличие от TiO₂, имеет меньшее количество микропор, в связи с этим, при закреплении на поверхности CBM оксидной системы состава мол. %: $80\text{TiO}_2-20\text{SiO}_2$ удельная поверхность материала увеличивается всего лишь до 1 м²/г.

В случае оксидной системы TiO_2 -NiO наблюдается максимальное увеличение S_{yq} CBM до 4,4 см²/г. Это связано с тем, что, в сравнении с TiO_2 и оксидными системами TiO_2 -SiO₂ и TiO_2 -SiO₂-NiO, формируются самые мелкие поры, средний размер которых составляет 2,8 нм, при этом суммарный объем пор имеет самое высокое значение 0,0031 см³/г. (таблица 4.3.1). Площадь удельной поверхности и пористость оксидной системы TiO_2 -SiO₂-NiO на CBM сопоставима с TiO_2 на CBM.

Выводы по главе 4

1. Термическая обработка до 600 °С прекурсора ТіО₂ полученного в процессе гидролиза и поликонденсации тетрабутоксититана, сопровождается удалением воды, хлороводорода, продуктов разрожения и глубокого окисления бутанола, при этом происходит формирование клисталлитов диоксида титана со структурами рутил и анатаз, размер ОКР которых составляет 35-40 нм и 29-34 нм, соответственно. При формирования TiO₂, на его поверхности сорбируется, выделяющийся при сгорании бутанола, углекислый газ.

2. Фазовый состав оксидной системы 95TiO₂-5NiO (мол. %) преимущественно состоит из кристаллитов диоксида титана со структурой анатаз, размер ОКР которых составляет 25-32 нм. При содержании в составе TiO2 10 мол. % NiO, на дифрактограме фиксируется появление пиков, характерных для NiTiO₃.

3. Установлено, что бинарная система TiO_2 – SiO_2 представлена мелкими кристаллитами анатаза со средним размером ОКР не более 3,8 нм. В отличае от TiO_2 при формировании системы TiO_2 – SiO_2 , на ее поверхности сорбируется меньшее количество углекислого газа.

4. Подобно бинарной оксидной системе TiO_2 -NiO фазовый состав TiO_2 -SiO_2-NiO преимущественно состоит из кристаллитов диоксид титана со структурой анатаз с размером OKP не более 8 нм. В отличае от TiO_2 -NiO, в тройной системе TiO_2 -SiO_2-NiO при содержании NiO 10 мол. % в фазовом составе TiO_2 обнаружен NiO. При формировании TiO_2 -SiO_2-NiO на ее поверхности не сорбируется углекислый газ.

5. Методом погружения стекловолокнистого материала В агрегативно устойчивые золи и дальнейшая термическая обработка при 600 °С позволила равномерно закрепить на поверхности стеклонитей микропористые оксиды $a \text{TiO}_2 - b \text{SiO}_2 - c \text{NiO}$, размер пор которых не превышает 4,5 нм. Закрепление оксидной поверхности системы на

стекловолокнистого носителя сопровождается повышением площади удельной поверхности материала максимально от 0,3 до 4,4 м²/г.

ГЛАВА 5 ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ TiO₂–SiO₂–NiO HA СТЕКЛОВОЛОКНИСТОМ НОСИТЕЛЕ

5.1 Получение композиционных материалов на основе оксидной системы TiO₂–SiO₂–NiO на стекловолокнистом носителе

Схема основных стадий формирования композиционного материала на основе оксидной системы TiO₂–SiO₂–NiO, стабилизированной на стекловолокнистом носителе, представлена на рисунке 5.1.1. Согласно этой схеме, получение TiO₂–SiO₂–NiO золь-гель методом включает в себя следующие стадии:

1. приготовление гомогенного раствора 1, представляющего собой смесь бутанола, дистиллированной воды, соляной кислоты, хлорида никеля;

2. приготовление гомогенного раствора 2, состоящего из ТБТ и ТЭОС, в концентрациях 0,1 моль/л и 0,03 моль/л, соответственно;

3. в связи с тем, что смешение гомогенного раствора 1 и гомогенного раствора 2. осуществляется после наступления химического равновесия в гомогенном растворе 1 необходимо произвести контроль равновесного состояния гомогенного раствора 1. Критерием химического равновесия является стабильность значения электродного потенциала раствора;

4. смешение гомогенного раствора 1 и гомогенного раствора 2;

5. выдерживание при температуре 20-22 °C в течение 6 суток;

6. контроль стабильности реологических свойств золя, вязкость золя $v = 4,86 \pm 0,01 \text{ мm}^2/\text{c};$

7. предварительная очистка поверхности стекловолокнистого материала (обработка спиртом, термическая обработка при 100-600 °C);



Рисунок 5.1.1 – Схема получения наноструктурированного композиционного материала на основе оксидной системы TiO₂–SiO₂–NiO на поверхности стекловолокнистого носителя

8. погружение стекловолокнистого материала в золь; для равномерного распределения раствора по поверхности стекловолокнистого материала, необходимо на 3 г стекловолокна использовать 10 мл золя;

9. термическая обработка материала, включающая две стадии: сушка при 80 °С в течение 1 ч, прокаливание 600 °С в течение 1 ч.

Каждая технологическая стадия характеризуется протеканием определенных физико-химических процессов. Так, на стадии приготовления гомогенного раствора №1 протекают равновесные протолитические процессы; на стадиях смешения гомогенных растворов №1 и №2, созревания процессы гидролиза и конденсации, приводящие к золя протекают формированию коллоидных частиц, размер которых на влияет концентрационные соотношения составляющих золь, что, в конечном итоге, предопределяет фазовый состав тонкопленочных и дисперсных материалов, их структуру и физико-химические свойства. При нанесении золя на стекловолокно, протекают процессы испарения воды, растворителя, а также протекают процессы связывания оксидной системы с поверхности носителя. В ходе термической обработки происходит кристаллизация каталитически активной фазы и образование оксидной системы на поверхности СВМ.

5.2 Каталитические свойства композиционных материалов на основе TiO_2 и оксидных систем TiO_2 -SiO₂, TiO_2 -NiO, TiO_2 -SiO₂-NiO на поверхности стекловолокнистого материала

В данном разделе представлены результаты оценки каталитической активности композиционных материалов, полученных по предложенному способу (см. раздел 5.1). На поверхности СВМ, методом его погружения в агрегативно устойчивый золь и дальнейшей термической обработкой при 80 °C и 600 °C, были закреплены TiO₂ и оксидные системы следующего состава (мол. %): 80TiO₂-20SiO₂, 95TiO₂-5NiO, 75TiO₂-20SiO₂-5NiO.

В таблице 5.2.1 представлены состав и обозначения композиционных материалов, которые будут использоваться в дальнейшем в разделах 5.2 и 5.3.

108
Состав композиционного материала (отношение в	Обозначение
оксидной системе в мол. %)	
TiO ₂ на стекловолокнистом носителе	TiO ₂ /CBM
$80 TiO_2 - 20 SiO_2$ на стекловолокнистом носителе	TiO ₂ -SiO ₂ /CBM
95TiO ₂ –5NiO на стекловолокнистом носителе	TiO ₂ -NiO/CBM
75TiO ₂ -20SiO ₂ -5NiO на стекловолокнистом носителе	TiO ₂ -SiO ₂ -NiO/CBM

Таблица 5.2.1 – Состав и обозначения композиционных материалов

Согласно полученным результатам, окисление н-гептана на поверхности немодифицированного CBM начинается при температуре 420 °C (рисунок 5.2.1), при этом конверсия н-гептана при 600 °C не превышает 25 % что указывает на низкую каталитическую активность CBM.



Рисунок 5.2.1 – Зависимость конверсии н-гептана от температуры на стекловолокнистом материале

Закрепление диоксида титана на поверхности СВМ приводит к тому, что окисление и другие превращения н-гептана начинаются при температуре 260 °С (рисунок 5.2.2).



Рисунок 5.2.2 – Зависимость концентрации н-гептана и продуктов его окисления на поверхности TiO₂/CBM от температуры: 1 – гептан; 2 – кетоны; 3 – CO₂; 4 – олефины

В области температур 260-400 °С основными продуктами окисления н-гептана являются кетоны (рисунок 5.2.2, рисунок 5.2.3). С повышением окисления н-гептана выход температуры реакции кетонов сначала увеличивается, проходя через максимум, затем снижается (рисунок 5.2.2). Повышение температуры реакции окисления н-гептана приводит К увеличению выхода α-олефинов. При температуре 500 °C в продуктах количествах присутствует метан. Повышение реакции В следовых температуры от 350 до 600 °C сопровождается увеличением продуктов окислительного дегидрирования н-гептана и продуктов его крекинга. Максимальная конверсия н-гептана на поверхности титансодержащего стекловолокнистого катализатора достигает 83 % при температуре 600 °C.



Рисунок 5.2.3 – ИК-спектр продуктов окисления н-гептана (при температуре 400 °C) на поверхности композиционного материала на основе TiO₂, стабилизированном на стекловолокнистом носителе

На стекловолокнистом катализаторе, активным компонентом которого является оксидная система состава мол. %: $80TiO_2-20SiO_2$ начальная температура окисления н-гептана составляет около 450 °C, а максимум на кривой выхода кетонов (рисунок 5.2.4) смещен в сторону высоких температур.

Это возможно, связано с его небольшой удельной поверхностью, в сравнении с полученными стекловолокнистыми катализаторами. В области высоких температур (450–600 °C) также образуются продукты глубокого окисления н-гептана (CO₂) и продукты его крекинга (α-олефины). Максимальная степень превращения н-гептана на поверхности данного образца при температуре 600 °C составляет 75 %.



Рисунок 5.2.4 – Зависимость концентрации н-гептана и продуктов его окисления на поверхности TiO₂–SiO₂/CBM от температуры: 1 – гептан; 2 – кетоны; 3 – CO₂; 4 – олефины

Несмотря на высокую удельную поверхность (в сравнении с полученными) никельсодержащего катализатора CBM+95TiO₂–5NiO $(4,4 \text{ см}^2/\Gamma)$ реакция окисления н-гептана на его поверхности начинается при температуре 300 °C (рисунок 5.2.5).

Результаты электронной микроскопии показали, что после реакции окисления н-гептана, на поверхности катализатора CBM+95TiO₂–5NiO, оксидная система 95TiO₂–5NiO полностью удаляется с волокон (приложение Г), что объясняет высокую начальную температуру процесса окисления и низкую конверсию н-гептана на поверхности данного стекловолокнистого катализатора.



Рисунок 5.2.5 – Зависимость концентрации н-гептана и продуктов его окисления на поверхности TiO₂–NiO/CBM от температуры: 1 – гептан; 2 – кетоны; 3 – CO₂; 4 – олефины

Окисление н-гептана на поверхности СВМ с оксидной системой 75TiO₂-20SiO₂-5NiO катализатора начинается при температуре 225 °C (рисунок 5.2.6).



Рисунок 5.2.6 – Зависимость концентрации н-гептана и продуктов его окисления на поверхности TiO₂–SiO₂–NiO/CBM от температуры: 1 – гептан; 2 – кетоны; 3 – CO₂; 4 – олефины

В области температур 225–300 °С, в качестве основного продукта окисления н-гептана, образуются кетоны. При температуре 350 °С степень превращения н-гептана увеличивается до 61 % и резко повышается выход CO₂. В высокотемпературной области процесса окисления н-гептана образуются продукты его крекинга, а именно α -олефины с C3–C4. Максимально конверсия н-гептана на поверхности CBM с оксидной системой 75TiO₂–20SiO₂–5NiO (мол. %) достигает 93 % при температуре 600 °C

По результатам оценки каталитической активности установлено, что полученные композиционные материалы на основе оксидных систем TiO₂, TiO_2 -SiO₂, TiO₂–NiO, TiO₂–SiO₂–NiO, стабилизированных на стекловолокнистом носителе, обладают активностью глубоком В И парциальном окислении н-гептана. Таким образом, в процессе окисления н-гептана на поверхности полученных катализаторов может протекать ряд реакций:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} 225-600 \ ^{\circ C} & CO_{2} + H_{2}O \\ +O_{2} & +O_{2} \end{array} \\ \begin{array}{c} +O_{2} & +O_{2} \end{array} \\ \begin{array}{c} 225-600 \ ^{\circ C} & +O_{2} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} C_{7}H_{16} \xrightarrow{350-600 \ ^{\circ C} } C_{4}H_{8} + C_{3}H_{8} \xrightarrow{350-600 \ ^{\circ C} } C_{3}H_{6} + H_{2}O \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} +O_{2} \end{array} \\ \begin{array}{c} +O_{2} \end{array} \\ \begin{array}{c} 225-350 \ ^{\circ C} \end{array} \\ \begin{array}{c} C_{3}H_{6} + H_{2}O \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} C_{7}H_{16} \xrightarrow{350-600 \ ^{\circ C} } C_{3}H_{6} + H_{2}O \end{array} \end{array}$$

В низкотемпературной области 225-350 °С преимущественно протекает процесс крекинга н-гептана и окисление продуктов крекинга до кетонов с 3-4. числом углеродов В цепи Выход кетонов (для полученных катализаторов) с увеличением температуры сначала возрастает, проходя через максимум, затем снижается. Установлено, что для катализатора, который обладает наименьшей удельной поверхностью, максимум на кривой выхода кетонов смещен в область высоких температур. Дальнейшее температуры приводит увеличению повышение к селективности катализатора к процессам крекинга, в связи с этим необходимый для

окисления непредельных углеводородов кислород находится в недостатке, поэтому основными продуктами окисления н-гептана в области температур 350-600 °C являются α-олефины. Самую высокую каталитическую активность в реакции окисления н-гептана проявляет CBM с пленкой 75TiO₂–20SiO₂–5NiO.

Сравнительная характеристика полученных катализаторов с существующими представлена в таблице 5.2.2. Исследования показали, что разработанные катализаторы удовлетворяют ряду требований [163]:

- обладает каталитическая активностью, при температуре 350 °C конверсия н-гептана составляет 60 %;

- при температуре 300 °C селективность к реакции парциального окисления н-гептана достигает 82 %.

•

Катализатор	Получение	Область	Преимущества	Недостатки
		применения		
CeO ₂ –SnO ₂ на	Методом погружения	Окисление низших		Высокие температуры зажигания
стекловолокнисто	стекловолокнистого	углеводородов		углеводородов, При получении золя –
м носителе [164]	материала в золь			прекурсора оксидной системы
				используются высокие концентрации
				HCl, что может способствовать
				загрязнению катализатора хлором
TiO_2 -SiO ₂ -Co ₃ O ₄	Методом погружения	Глубокое окисление	Оксидная системаувеличила	При получении золя – прекурсора
на	стекловолокнистого	низших парафинов	площадь удельной	оксидной системы используются
стекловолокнисто	материала в золь		поверхности материала от 0,3	высокие концентрации HCl, что может
м носителе [78]			до 4,5 г/см ³ . Температура	способствовать загрязнению
			зажигания пропана – 100 °C,	катализатора хлором.
			максимальная конверсия	
			пропана на поверхности	
			катализатора составляет	
		0 00	100 % при 500 °С	**
Катализаторы на	Методом пропитки	Окисление СО и	Содержит низкие	Неравномерность распределения
основе стекло-	носителя раствором,	CH ₄	концентрации активного	оксидного компонента по поверхности
оазальтовои ткани	содержащего ионы		компонента не оолее	носителя, оксидныи компонент
содержащие	соответствующего		10 масс. % в пересчете на N1	распределен в виде отдельных
оксиды	метала			агломератов, маленькая площадь
переходных				удельной поверхности материала
металлов (Со, Ni,				
Cu, Fe)		<u>م</u>	<u>п</u>	T 'O
$11O_2$ coated	Пропиткои	Фотокаталитическая	Показывает увеличение	$11O_2$ распределяется по поверхности
Tiberglass [165]	стекловолокна	очистка воды	константы скорости реакции	не равномерно, в виде отдельных
	коллоидным		окисления в 2-3 раза, в	агломератов
	раствором –		отличие от традиционных.	
	прекурсором I_1O_2			

Таблица 5.2.2 – Сравнительная характеристика оксидных стекловолокнистых катализаторов

5.3 Биологическая безопасность каталитически активных композиционных материалов на основе оксидных систем TiO_2 , TiO_2 – SiO_2 , TiO_2 –NiO, TiO_2 – SiO_2 –NiO на поверхности стекловолокнистого материала

Оценку биологической безопасности пленок состава: TiO₂/CBM, TiO₂-TiO₂–SiO₂–NiO/CBM SiO₂/CBM, TiO₂–NiO/CBM, производили по воздействию исследуемых материалов на посевные качества семян, рост и развитие проростков яровой пшеницы, а также по влиянию оксидной системы мол. %: TiO₂–SiO₂–NiO/CBM на кишечной состава рост биологической палочки (*Escherichia coli*). Акт оценки безопасности синтезированных материалов представлен в Приложении В.

Исследования воздействия исследуемых материалов на посевные качества семян, рост и развитие проростков яровой пшеницы показали, что в контрольном варианте массовая всхожесть семян яровой пшеницы наблюдалась на 5 сутки (86 шт.). Внесенные в грунт оксидные системы на СВМ оказали положительное воздействие на прорастание семян яровой пшеницы, повысив энергию прорастания семян – массовая всхожесть отмечалась уже на 3 сутки (рисунок 5.3.1).

На рисунке 5.3.1 представлено влияние TiO₂/CBM, TiO₂–SiO₂/CBM, TiO₂–SiO₂/CBM, TiO₂–NiO/CBM, TiO₂–SiO₂–NiO/CBM на энергию прорастания семян яровой пшеницы (на 3 сутки). Установлено, что исследуемые материалы повысили энергию прорастания семян пшеницы на 5–15 % (рисунок 5.3.1).

На 7 день на контрольном образце зафиксировано, что на контрольном образце самое большое число ростков с высокой силой роста, высотой более 25 мм (90 шт.).



Рисунок 5.3.1 – Энергия прорастания семян пшеницы (на 3 сутки) при действии композиционного материала на основе стекловолокна и оксидной системы:

1 -контроль; $2 - TiO_2/CBM$, $3 - TiO_2-SiO_2/CBM$, $4 - TiO_2-NiO/CBM$, $5 - TiO_2-SiO_2-NiO/CBM$

В таблице 5.3.1 представлено количество ростков с высокой силой роста для всех образцов. Исследования показали, что исследуемые образцы не оказывают существенного влияния на рост семян пшеницы. Как видно из рисунка 5.3.2, всхожесть семян осталась на уровне контрольного образца.

Таблица 5.3.1 – Число ростков с высокой силой роста для всех образцов, проросших под воздействием оксидных систем на CBM (на 7 сутки)

Образец	Число ростков с высокой силой роста, шт.
TiO ₂ /CBM	91
TiO ₂ –SiO ₂ /CBM	86
TiO ₂ –5NiO /CBM	92
TiO ₂ -SiO ₂ -NiO/CBM	93
Контроль	95

Сравнение вегетативной массы ростков пшеницы, срезанных на 9 сутки их прорастания и высушенных при 80 °C в течение 1 ч, показало что TiO₂/CBM способствовала увеличению вегетативной массы ее ростков на 5,5 %. Введение в состав диоксида титана 20 мол. % SiO₂, или 5 мол. % NiO снижает активность материала, при этом вегетативная масса ростков

пшеницы остается на уровне контрольного образца. Установлено, что TiO₂–SiO₂–NiO/CBM оказывает наиболее активное воздействие на рост и развитие ростков пшеницы: прирост вегетативной массы проростков пшеницы составил 6,3 %, в сравнении с контрольным вариантом.



Рисунок 5.3.2 – Всхожесть семян (7 сунки) яровой пшеницы при действии композиционного материала на основе стекловолокна и оксидной системы:

1 -контроль; 2 -TiO₂/CBM, 3 -TiO₂-SiO₂/CBM, 4 -TiO₂-NiO/CBM, 5 -TiO₂-SiO₂-NiO/CBM

Результаты исследования влияния TiO₂/CBM TiO₂–SiO₂/CBM, TiO₂–NiO/CBM, TiO₂–SiO₂–NiO/CBM показали, что исследуемы материалы не оказывают негативного воздействие на посевные качества семян. Исследуемые образцы обладают стимулирующим эффектом: повышают энергию прорастания семян пшеницы от 5 до 15 %. Оксидные системы состава TiO₂/CBM и TiO₂–SiO₂–NiO/CBM способствуют повышению вегетативной массы ростков пшеницы на 5,5 и 6,3 5, соответственно.

Изучение влияния образца TiO₂–SiO₂–NiO/CBM на рост кишечной палочки (*Escherichia coli*) показало, что исследуемый материал проявляет небольшое симулирующее действие на рост кишечной палочки:

Образец	Контроль	TiO ₂ -SiO ₂ -NiO/CBM
Численность бактерий, КОЕ/мл	$5,20\cdot10^{10}\pm7,7\cdot10^{9}$	$9,49 \cdot 10^{10} \pm 7,95 \cdot 10^{9}$

На основании проведенных исследований, установлено, что TiO₂/CBM TiO₂–SiO₂/CBM, TiO₂–NiO/CBM, TiO₂–SiO₂–NiO/CBM являются биологически безопасными материалами.

Выводы по главе 5

1. На основании полученного TiO_2 и оксидных систем TiO_2 – SiO_2 , TiO_2 –NiO, TiO_2 – SiO_2 –NiO, с воспроизводимыми физико-химическими свойствами и разработанной схеме их получения на поверхности стекловолокнистого носителя получены новые экологически безопасные композиционные материалы, обладающие каталитической активностью в реакциях глубокого и парциального окисления алканов.

2. Сравнительная характеристика полученных композиционных материалов показала, что разработанные катализаторы являются конкурентно-способными на рынке катализаторов существующих стеклокнистых катализаторов.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- ТБТ тетрабутоксититан
- ТЭОС тетраэтоксисилан
- ИКС инфракрасная спектроскопия
- РСМА рентгеноспектральный микроанализ
- РФА рентгенофазовый анализ
- УФ-спектроскопия ультрафиолетовая спектроскопия
- ОКР область когерентного рассеяния
- ЭСДО электронные спектры диффузного отражения
- МУРР малоуголовое рентгеновское рассеяние
- КФП край фундаментального поглощения
- СВМ стекловолокнистый материал
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия
- ТГА термогравометрический анализ
- ЯМР ядерно-магнитный резонанс
- S_{уд} удельная поверхность
- Е_g значение ширины запрещенной зоны

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что разработка композиционных материалов, способных составлять достойную конкуренцию на современном рынке, требует особого комплексного подхода, включающего обширный литературный поиск актуальных направлений, тенденций и «свободных мест» в научно-исследовательском пространстве, а также грамотную постановку цели и четкую формулировку задач исследования. Получение материалов С заданными И воспроизводимыми функциональными свойствами – это очень сложный и многостадийный процесс, требующий детальной проработки всех этапов получения материала и анализа протекающих процессов.

Диссертационная работа отличается от ранее выполненных работ по данному направлению тем, что удалось получить золь-гель методом каталитически активные системы на основе оксида титана, кремния и никеля, закрепленные на стекловолокнистом носителе. Известно, что промышленное РΦ получение стекловолокнистых композитов В С использованием данный момент отсутствует, однако золь-гель метода на мировая конъюнктура располагает к появлению новых технологических процессов с их использованием.

В работе подробно рассмотрены: способы приготовления агрегативно устойчивых золей, предназначенных для получения оксидных систем $a TiO_2 - b SiO_2 - c NiO;$ временные условия, влияющие на интервалы реологической стабильности получаемых золей; зависимости скорости роста частиц, формирующихся в процессе гидролиза и конденсации алкоксидов титана и кремния, от состава и времени созревания золей; способы формирования каталитически активных композитов на основе оксидных систем $a TiO_2 - bSiO_2 - cNiO$ на поверхности стекловолокнистого носителя; их свойства; биологическая физико-химические функциональные И безопасность полученных материалов.

В работе использован подход формирования каталитически активных композитов, который предполагает приготовление золей, его нанесение на стекловолокнистый материал, термическую обработку и тестирование полученного материала. Подобранные условия синтеза позволяет избежать дополнительных технологических этапов в процессе получения композитов и определяет новые их свойства за счет взаимодействия реагентов исходной смеси с формированием новых составов.

Итогом диссертационной работы стал способ получения композитов на основе TiO_2 и оксидных систем TiO_2 – SiO_2 , TiO_2 –NiO, TiO_2 – SiO_2 –NiO, закрепленных на поверхности стеклотволокнистого материала. Пилотные испытания полученных материалов в реакции окисления н-гептана показали положительный результат, а также наличие высокой каталитической активности, что рекомендует полученные композиционные материалы к дальнейшему исследованию с целью создания катализаторов новых технологических процессов.

По итогам исслований сделаны следующие выводы:

1. Разработаны составы агрегативно устойчивых золей ЛЛЯ получения тонких пленок и дисперсных систем $a \text{TiO}_2 - b \text{SiO}_2 - c \text{NiO}$, установлены временные интервалы стабильности их реологических свойств. Установлено, что для увеличения временного интервала стабильности реологических свойств золей введение тетрабутоксититана (или смеси тетрабутоксититана с тетраэтоксисиланом) В раствор С₄H₉OH-H₂O-HCl-NiCl₂ необходимо производить после наступления в нем химического равновесия.

2. Исследование реологических свойств титан-, кремний И никельсодержащих золей, получение которых осуществлялось при комнатной температуре, показало, что растворы приобретают стабильность реологических свойств в течение первых 5-8 часов. В процессе созревания растворов наблюдается резкий скачек кинематической вязкости золей, связанный с формированием и ростом частиц в результате гидролиза и

поликонденсации тетрабутоксититана (или смеси тетрабутоксититана с тетраэтоксисиланом).

3. Установлено, что формирующиеся в свойств титан-, кремний и никельсодержащих золях частицы не имеют заряда и имеют несферическую форму. Введение в титансодержащие золи 3·10⁻² моль/л тетраэтоксисилана и/или 2,3·10⁻³ моль/л хлорида никеля замедляет скорость роста частиц.

4. Из установленных составов золей получены тонкие пленки $a TiO_2 - bSiO_2 - cNiO$ на поверхности монокристаллического кремния co степенью воспроизводимости оптических характеристик 98%. около Установлено, что с увеличением содержания SiO_2 от 0 до 30 мол.% в составе пленок TiO₂ и TiO₂-NiO увеличивается их толщина от 12 до 14,5 нм для пленок TiO_2 , и от 13 до 14,6 нм для пленок TiO_2 -NiO, а также уменьшается показатель преломления от 2,322 до 2,051 для пленок TiO₂, от 2,252 до 2,115 для пленок TiO_2 –NiO. Установлено, что изменения оптических характеристик тонких пленок *a*TiO₂-*b*SiO₂-*c*NiO подчиняется линейному закону с коэффициентом корреляции не менее 0,97.

5. Впервые получены наноструктурированные композиционные материалы на основе микропористых оксидов TiO_2 , TiO_2 –NiO и TiO_2 –SiO₂–NiO на поверхности стекловолокнистого носителя, что приводит к увеличению суммарного значения удельной поверхности композиционного материала от 0,3 до 2,5 см²/г для TiO_2 и TiO_2 –SiO₂–NiO на стекловолокнистом носителе, от 0,3 до 4,4 см²/г для TiO_2 –NiO на стекловолокнистом носителе.

6. Установлено, что полученные наноструктурированные композиционные материалы на основе TiO₂, TiO₂–SiO₂, TiO₂–NiO, TiO₂–NiO, закрепленных на поверхности стекловолокнистого носителя, являются биологически безопасными материалами.

7. Установлено, что полученные композиционные материалы обладают активностью в глубоком и парциальном окислении н-гептана. Оптимальной температурой окисления н-гептана на поверхности полученных катализаторов до кетонов является 260-360 °C. Полученные каталитически

активные материалы целесообразно использовать в реакциях парцельного окисления алифатических углеводородов для получения кетонов.

Процесс исследования и разработка описанных в диссертации композиционных материалов не закончен и будет активно продолжаться, так как остается много важных и интересных проблем, требующих решения, а стремление провести апробацию материалов в условиях приближенных к промышленным формирует прикладную перспективу работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuzova V. A. Optical properties of poroussiliconbased structures with modified nanodiamond films / V. A. Yuzova, A. Ya. Korets, F. F. Merkushev, [and et.] // Technical Physics Letters. 2015. – Vol. 41. – No. 2. – P. 177–179.

Al-Kahlout A. Electrochromism of TiO2-NiO sol-gel layers / A. Al-Kahlout, S. Heusing, M.A. Aegerter // Journal of sol gel science and technology. – 2006. – No. 39. – P. 195-206.

3. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле/ А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2007. – 856с.

4. Кузнецова С.А. Физико-химические закономерности формирования пленок оксида олова из пленкообразующих комплексных соединений: дис ... канд.хим.наук: 02.00.04 / С.А. Кузнецова; Томский гос. университет. – Томск, 1998. – 126с.

5. Хамова Т.В. Модифицирование субмикронных частиц титаната бария золь-гель синтезом поверхностных нанослоев SiO2 для изготовления полимерно-неорганических композитов с улучшенными диэлектрическими свойствами / Т.В. Хамова, Е.С. Коловангина, С.В. Мякин, М. М. Сычев, О. А. Шилова // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83 – вып. 8. – С. 1365-1366

Козик В.В. Химия твердых неорганических веществ. Учебное пособие. – Томск: Изд-во Том.ун-та, 1985. – 127с.

7. Мельниченко А.Т. Основы технологии тонких и толстых пленок.
Ч.2. Учебное пособие. – Л.: ЛЭИС, 1990. – 70с

8. Development of Mn_2O_3/SiO_2 nanocomposite by sol-gel route / I. Prakash [et al.] // Nanotech. – 2007. – V. 1 – P. 399-401.

9. Self-aligned magnetic dipole moments of Fe_2O_3 formed within sol-gel matrix / X. Zhang [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – P. 1-5.

10. Iron oxide-silica nanocomposites via sol-gel processing / J. Xu [et al.] // Materials Letters. – 2004. – V. 58. – P. 1696-1700. Шилова О.А. Состав, структура и морфология поверхности наноразмерных платиносодержащих пленок, получаемых из золей / О.А. Шилова, Н.Н. Губанова, В.А. Матвеев [и др.] // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – №1. – С. 112-122.

 Борило Л.П. Синтез и свойства пленок на основе системы SiO2– Bi₂O₃ / Л.П. Борило, А.Г. Мальчик, С. А. Кузнецова / Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – №10. – С. 1299-1302

 Халипова О.С. Оптические свойства и морфология композитных пленок CeO₂–SiO₂ / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, А.Г. Мальчик / Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57. – №7/2. – С. 192-196.

14. Low temperature synthesis of Co_2SiO_4/SiO_2 nanocomposite using a modified sol-gel method / M. Stoia [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. - 2010. - V. 54, No 1. - P. 49-56.

15. Козик В.В. Получение и свойства наноструктурированных композитных пленок на основе двойных оксидов кремния и d□металлов (Mn, Fe, Co, Ni) / В.В. Козик, А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова [и др.] // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 444. – № 5. – С. 535-538.

16. Tonomura O. Band engineering of Ru/Rutile-TiO₂/Ru capacitors by doping cobalt to suppress leakage current / O. Tonomura // Journal of The Electrochemical Society. -2012. -V. 159. -P. G1-C5.

17. Химия титана / Г. П. Лучинск. – Изд-во «Химия», 1971. – 471 с.

Hwu Y. X-ray absorption of nanocrystal TiO2 / Y. Hwu, Y. D. Yao,
 N. F. Cheng, C. Y. Tung, H. M. Lin // Nanostruct. Mater. – 1997. – V. 9, N. 1-8. –
 P. 355-358.

Zhang H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J. F. Banfield // J. Mater. Chem. – 1998. – V. 8, – P. 2073-2076

20. Gribb A.A. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO2 / A. A. Gribb, J. F. Banfield // Am. Mineral. – 1997. – V. 82, N. – P. 717-728.

21. Ye X. Thermoanalytical characteristic of nanocrystalline brookitebased titanium dioxide / X. Ye, J. Sha, Z. Jiao, L. Zhang // Nanostruct. Mater. – 1997. – V. 8, N. 7. – P. 919-927.

Zhang H. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂ / H. Zhang, J.F. Banfield // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104, N. 15. – P. 3481-3487.

23. Kim D.H. Effect of ultrasonic treatment and temperature on nanocrystalline TiO_2 / D.H. Kim, H.W. Ryu, J.H. Moon, J. Kim // J. Power Sources. 2006. – V. 163, N. 1. – P. 196-200.

24. Коленько Ю.В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов // Дис. К-та хим.наук. МГУ. Москва, 2004

25. Ranjitha A. Fabrication of Ni-doped TiO₂ thin film photoelectrode for solar cells / A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai [and et.] // Solar Energy. – 2014. – Vol.106. – P. 159-165.

26. Cai G. Constructed TiO₂/NiO Core/Shell Nanorod Array for Efficient Electrochromic Application / G. Cai, J. Tu, D. Zhou [at al.] // J. Phys. Chem. – 2014. – No 118. – P. 6690-6696.

27. Kumar M. Fe-doped TiO₂ thin films for CO gas sensing / M. Kumar,
D. Kumar, A. Gumar Gupta // Journal of Electronic Materials. – 2015. – Vol. 44. –
No. 1. – P. 152-157.

28. Zhi J. NiO-decorated mesoporous TiO2 flowers for an improved photovoltaic dye sensitized solar cell / J. Zhi, A. Chen, H. Cui // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – No 17. – P. 5103-5108.

29. Houmard M. Morphology and natural wettability properties of sol–gel derived TiO₂–SiO₂ composite thin films / M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel [and et.] // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. 254. – P 1405-1414.

Al-Kahlout A. Electrochromism of TiO₂-NiO sol-gel layers / A. Al-Kahlout, S. Heusing, M.A. Aegerter // Journal of sol gel science and technology. –
 2006. – No. 39. – P. 195-206.

31. Петухов В.Ю. Ионно-лучевые методы получения тонких пленок. Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета / В.Ю. Петухов, Г.Г. Гумаров. Казань, 2010. 87 с

32. Klebanski E.O. Thin sol-gel bismuth silicate films / E.O. Klebanski,
A.Yu. Kudzin, V.M. Pasal'ski // Physics of the solid state. – Vol. 41. – No. 6. – P.
913-915.

33. Akpan U.G. Thr advancements in sol-gel method of doped-TiO₂
photocatalysts / U.G Akpan, B.H. Hameed // Applied Catalysis A: General. –
2010. – №375. – P. 1-11.

34. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications / Ciriminna R. [et al.] // Chemical reviews. – 2013. Vol. 113. - № 8. – P.6592-6620.

35. Preparation of TiO₂-carbon surface composites with high photoactivity by supercritical pretreatment and sol-gel processing / Y. Li [at al.] // Applied Surface Science. $-2008. - N_{2}254. - P. 4154-4158.$

36. NO Catalytic oxidation behaviors over CoO_x/TiO_2 catalysts synthesized by sol-gel method / H/ Wang [et al.] // Catal. Lett. – 2010. – N 134 – P. 295-302.

37. Sanchez M. Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes
TiO₂ composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques / M.
Sanchez, M.E. Rincon // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – №140. –
P. 17-23.

38. Колесник И.В. Мезопористые материалы на основе TiO₂: автореф. дис. на соискание ст. канд. хим. наук: 02.00.21, 20.00.01 / И.В. Колесник. – Москва, 2010. – 25 с.

39. Fabrication of carbon-core/TiO₂-sheath by carbonization of poly (vinyl alcohol)/TiO₂ composite nanofibers via electrospinning and an interfacial sol-gel reaction / S. Nagamine [et al.] // Materials letters. -2011. - vol. 65. - P. 3027-3029.

40. Effect of substrate type, dopant and thermal treatment on physicochemical properties of TiO_2 -SnO₂ sol-gel films / I Stambolova [et al.] // Bull. Mater. Sci. - 2012. - vol. 35. - No 4. - P.645-469.

41. Djaoued Y. Sol–gel synthesis of mesoporous WO_3 –Ti O_2 composite thin films for photochromic devices // Y.Djaoued, S. Balaji, N. Beaudoin // J Sol-Gel Sci Technol. – 2013. – No 65. – P. 374-383.

42. Preparation and photocatalitic activity of TiO_2 -carbon surface composites by supercritical pretreatment and sol-gel process / Y. Li [et al.] // Catalysis communications. – 2008. – No 9. – P. 1583-1587.

43. Иничева С.Н. Влияние анионов стабилизирующих золи, при синтезе порошков высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокомпозитов на основе SiO₂/TiO₂

44. Jiaguo Y.U. Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO_2 thin films / Jiaguo YU., Xiujian Zhao, Qingnan Zhao // Journal of materials science letters. – 2000. – No. 19. – P 1015-1017

45. Заводинский В.Г. Влияние примесей на стабильность и электронные состояния диоксида титана в форме анатаза / В. Г. Заводинский, А.Н. Чибисов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – вып. 3. – С 477-482

46. Пугачевский М.А. Морфологические и фазовые изменения аблированных частиц TiO₂ при термическом отжиге // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т.38. – вып. 7. – С 56-63.

47. Lopez T. FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) characterization of TiO₂, sol-gel / T. Lopez, E. Sanchez, P. Bosch [and etc.] // Materials Chemistry and Physics. – 1992. – No. 32. – P 141-152.

48. Medina-Valtierra J. Formation of smooth and rough TiO_2 thin films on fiberglass by sol-gel method / J. Medina-Valtierra, M. Sánchez-Cárdenas, C. Frausto-Reyes [et al.] // Journal of the Mexican Chemical Society. – 2006. – 50(1). – P. 8-13.

49. Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький,
 Рискин И.В. – Ленинград, 1960. – 756 с.

50. Shannon R.D. Kinetics of the anatase-rutile transformation / R.D. Shannon, Pask // Kinetics .of the Anatase-Rutile Transformation. – 1965. – Vol. 48. – No. 8. – P. 391-398.

51. Особенности образования твердых растворов в системе мелкодисперсных оксидов TiO₂–Cr₂O₃ / E.A. Белая // Фазовые переходы, упорядоченные состояния, новые материалы. – 2007. – С. 1-4.

52. Викторов В.В. Влияние NiO на фазовый переход анатаз-рутил в диоксиде титана (IV) / В.В. Викторов, Е.А. Белая, А.С. Сериков // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2012. – № 3. – С. 85-90.

53. Зайнулина В.М. Электронная структура, оптические и фотокаталитические свойстваанатаза, допированного ванадием и углеродом / В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – вып. 2. – С 253-261.

54. Зайнулина В.М. Влияние легирования атомами бора, углерода и азота на магнитныеи фотокаталитические свойства анатаза // В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, М.А. Коротин, [и др.] // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – вып. 7. – С 1284-1291.

55. Duggan A. TiO₂:Mn nanoparticles as enhanced UVA absorption, photostable sunscreen components / A. Duggan, J. Stott, G. Wakefield // NSTI-Nanotech. – 2007. – C. 195-198.

56. Брус В.В. Оптические свойства тонких пленок TiO₂-MnO₂, изготовленных по методу электронно-лучевого испарения / В. В. Брус, З. Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – № 8. – С. 33.

57. The direct synthesis of mesoporous structured MnO_2/TiO_2 nanocomposite: a novel visible-light active photocatalyst with large pore size / Min Xue [et al.] // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19. – No. 18. – P. 108.

58. Ranjitha A. Fabrication of Ni-doped TiO_2 thin film photoelectrode for solar cells / A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai [and et.] // Solar Energy. – 2014. – Vol.106. – P. 159-165.

59. Cai G. Constructed TiO₂/NiO Core/Shell Nanorod Array for Efficient Electrochromic Application / G. Cai, J. Tu, D. Zhou [at al.] // J. Phys. Chem. – 2014. – No 118. – P. 6690-6696.

Kumar M. Fe-doped TiO₂ thin films for CO gas sensing / M. Kumar,
D. Kumar, A. Gumar Gupta // Journal of Electronic Materials. – 2015. – Vol. 44. – No. 1. – P. 152-157.

61. Matsumoto.Y. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide / Y. Matsumoto [et al.] // Science. – 2001.
– V. 291. – P. 854- 856.

62. Jiayan Z. TiO₂-B Nanoribbons Anchored with NiO Nanosheets as Hybrid Anode Materials for Rechargeable Lithium ion Batteries / Z. Jiayan, Sh. Jianxing, W. Tailin // Cryst. Eng. Comm. – 2015. No. 17. – P 1710-1715.

63. Sedneva T. A. Synthesis and Properties of Photocatalytic Composites
Based on Titanium(IV) and Nickel(II) Oxides / T. A. Sedneva, E. P. Lokshin, M.
L. Belikov // Inorganic Material. – 2015. – Vol. 51. – No. 6. – P. 537-547.

64. Мацкевич, Л.Л. Широкополосные диэлектрические зеркала из окислов титана и кремния / Л.Л. Мацкевич, В.В. Бажинов, Н.В. Ручинский // Оптико-механическая промышленность. – 1978. – № 9. – С. 46-47.

65. Ammoxidation of toluene over SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-SiO₂ and TiO₂-SiO₂
/ M. Niwa [et al.] // Journal of Catalysis. – 1981. – V.69. – P. 69-76.

66. Dutoit, D.C.M. Titania-Silica Mixed Oxides : I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties / D.C.M. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker // Journal of Catalysis. – 1995. – V.153 – P. 165-176.

67. Imamura S. Decomposition of 1,2-dichloroethane on titanium dioxide/silica / S. Imamura, H. Tarumoto, S. Ishida // Industrial and engineering chemistry research. – 1989. – V.28. – P. 1449-1452.

68. Rajadhyaksha, R.A. Ammonia adsorption on vanadia supported on titania-silica catalyst: An infrared spectroscopic investigation / R.A. Rajadhyaksha,
H. Knözinger // Applied Catalysis. – 1989. – V.51. – P. 81-92.

69. Viboonratanasri, D. Preparation and characterization of nanovoid SiO_2/TiO_2 particles / D. Viboonratanasri, K. Laohhasurayotin // Journal of the microscopy society of Thailand. – 2011. – V. 4. – No 2. – P. 108-111.

70. Thermal annealing effect on optical properties of binary TiO_2 -SiO₂ sol-gel coatings / X. Wang [et al.] // Materials. – 2013. – V. 6. – P. 76-84.

71. Эффективное просветляющее покрытие для солнечных элементов на основе сплава окислов TiO₂ и SiO₂ / C. X. Сулейманов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39, вып. 6. – С. 74-78.

72. The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂
photocatalyst / M. Machida [et al.] // Journal of Materials Science. – 1999. – V. 34.
– P. 2569-2574.

73. Houmard M. Morphology and natural wettability properties of sol–gel derived TiO_2 –SiO₂ composite thin films / M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel [and et.] // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. 254. – P 1405-1414.

74. Masanori H. Direct formation of anatase $(tio_2)/silica (sio_2)$ composite nanoparticles with high phase stability of 1300 °c from acidic solution by hydrolysis under cydrothermal condition / H. Masanori , O. Keisuke, I. Hiroyuki // Chemistry of Materials. 2004. – Vol. 14. – P. 3725-3732.

75. Jiaguo Yu. The grain size and surface hydroxyl content of superhydrophilic TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films / Yu. Jiaguo, Zh. Xiujian, C.Yu Jimmy // Journal of materials science letters. – 2001. – No 20, P. 1745–1748.

76. Deng H. In situ synthesis and hydrothermal crystallization of nanoanatase TiO_2 -SiO₂ coating on aramid fabric (HTiSiAF) for UV protection / H. Deng, H. Zhang // Microscopy Research and Technique. – 2015. – Vol. 78 (10). – P. 918-925.

77. Патент № 2538206 Россия, Способ получения катализатора дожига пропана настекловолокнистом носителе / А.С. Бричков,

В.Ю Бричкова, В.В. Козик, Е.А. Паукштис, В.Н. Пармон.; заявитель и патентообладатель Национальный исследовательский Томский государственный университет (Россия). 10.01.2015

78. Kozik V.V. Stabilization of TiO_2 – Co_3O_4 thin films on a glass fiber material by introduction of silica into the matrix A. S. Brichkov, A. N. Shamsutdinova [et. al.] // Doklady Physical Chemistry. 2016. – Vol.470. – Part. 2. – P.154-157.

79. Hongtao C. Highly transparent UV absorption TiO_2 -SiO₂-Fe₂O₃ films without oxidation catalytic activity prepared by a room temperature sol-gel route / C. Hongtao, R. Wanzhong, W. Wenhua // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2011. – Vol. 58. – P. 476-480.

80. Сименцова И.И. Водородная активация никель-хромовых катализаторов реакций гидрирования / И.И. Сименцова, Н.В. Штерцер, Л.М. Плясова, Т.П. Минюкова, Т.М. Юрьева // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57. – № 2. – С. 245-249.

81. Synthesis and nano structural study on TiO₂-NiO-SiO₂ composite / M.
Riazian // International Journal of Nano Dimension. – 2014. – №5(2). – P. 123-131.

82. Антонец И.В. Проводящие и отражающие свойства тонких металлических пленок / И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов [и др.] // журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – вып. 11. – С. 102-106.

Петухов В.Ю. Ионно-лучевые методы получения тонких пленок.
 Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета / В.Ю.
 Петухов, Г.Г. Гумаров. – Казань, 2010. – 87 с.

84. Современные методы высоковакуумного напыления и плазменной обработкитонкопленочных металлических структур / С.Н. Вдовичев. – Нижний Новгород, 2012. – 60 с.

85. Тонкие золь-гель пленки силиката висмута / Е.О. Клебанский [и др.] // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, вып. 6. – С. 1003–1005.

86. Методы получения и свойства нанообъектов: [учеб. пособие] /
Н.И. Минько [и др.]. – М.: Флинта: Наука, 2009. – 168 с.

87. Иванов А. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование / А. Иванов, Б. Смирнов // Промышленные нанотехнологии. – 2012. – № 6. – С. 28–34.

88. Сиделев А. В. Исследование фазового состава тонких пленок диоксида титана, полученных среднечастотным дуальным магнетронным распылением / А. В. Сиделева, Ю.С. Подаруева // Перспективы развития фундаментальных наук. – 2012. – С. 215-217.

89. Михайлов О.В. Что такое темплатный синтез // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 10. – С. 42-50.

90. Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO₂/metal nanocomposites / Korzhak A.V. [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2008. vol. 198. – P. 126-134.

91. Kaithwas, N. Structural features of Ce doped YAG nanoparticles synthesized by modified sol–gel method / N. Kaithwas, M. Dave, S. Kar, K. S. Bartwal // Physica E. – 2012. – V. 44. – P. 1486-1489.

92. Sol-gel encapsulation methods for biosensors / B.C. Dave [et al.] // Analytical Chemistry. – 1994. – vol.66. - № 22. – P.1120 A-1127 A.

93. Wang J. Sol–gel materials for electrochemical biosensors // Analytica
 Chimica Acta. – 1999. – 399. – P. 21-27.

94. Control of Pd dispersion in sol-gel-derived amorphous silica membranes for hydrogen eparation at high temperatures / M. Kanezashi [et al.] // Journal of Membrane Science. -2013. - V.439. - P.78-86.

95. Flexible inverted polymer solar cells on polyethylene terephthalate substrate containing zinc oxide electron-collection-layer prepared by novel sol-gel method and low-temperature treatments / T. Kuwabara [et al.] // Organic Electronics. -2012. $-N_{2}$ 13. -P. 1136-1140.

96. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine by hollow-fiber liquid embrane-protected solid-phase microextraction based on sol-

gel fiber coating / Sarafraz-Y.A. [et al.] // Journal of Chromatography B. – 2012. – 908. – P. 67-75.

97. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating / Y. Lu [et al.] // Letters to nature. – 1997. – vol. 385.
– P. 364-368.

98. Spanhel. L. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized fggregation, elation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids / L.Spanhel,
M.A. Anderson // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – vol. 113. – P. 2826-2833.

99. Biochemically active sol-gel glasses: the trapping of enzymes / S.
Braun [et al.] // Materials letters. – 1990. – vol. 10. - № 2. – P. 1-5.

100. Sol-gel materials in electrochemistry / O. Lev [et al.] // Chem. Mater. - 1997. - vol. 9. - № 11. - P. - 2354-2375

101. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.

102. Пронин И.А. Физико-химические особенности формирования иерархических наноструктур для сенсорных элементов: дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06 / Пронин Игорь Александрович. – Санкт Петербург, 2015. – 183 с.

103. Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. Зольгель технология микро- и нанокомпозитов: Учебное пособие. – СПб.: Лань, 2013. 294 с.

104. Викторов В.В. Фазовые превращения в системе TiO₂-NiO /
В.В. Викторов, Е.А. Белая, А.С. Сериков // Неорганические материалы. –
2012. – Т. 48. – №5. – С. 570-575.

105. Зефиров Н.С. и др. т.4 Пол-Три // Химическая энциклопедия. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1995. – 639 с.

106. Казаков Д.А. Исследование процесса гидролиза тетра-нбутоксида титана в водно-спиртовой среде / Д.А. Казаков, А.В. Портнова, С.А. Онорин // Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53 (11). – С. 9-13.

107. Пронин И.А. Физико-химические особенности формирования иерархических наноструктур для сенсорных элементов: дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06 / Пронин Игорь Александрович. – Санкт Петербург, 2015. – 183 с.

108. Защитные золь-гель покрытия с гидрофобными свойствами /
В.В. Васькевич [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. 2011.
№3. С 15-19.

109. Технология формирования нанокомпозитных материалов зольгель методом / В.В. Петров [и др.]. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2011. 156с.

110. Поляков В.П. Алмазы и сверхтвердые материалы: учебное пособие для вузов / В.П. Поляков, А.В. Ножкина, Н.В. Чириков. – М.:Металлургия, 1990. – 327 с.

111. Гринева О.В. Межмолекулярные водородные связи:
сопоставление ассоциатов существующих в кристаллах и жидкостях //
Журнал структурной химии. – 2007. – Т. 48. – № 4. – С. 802-807.

112. Танасюк Д.А. Водородные связи и протонный обмен в системе вода–этанол / Д.А. Танасюк, В.М. Бяков, В.И. Ермаков // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. - № 6. – С. 111-114.

113. Adeeb. N. Spray-deposited ITO-CdTe solar cells / N. Adeeb [et al.] //
Solar Energy Materials. – 1987. – V. 15. – P. 9-19.

114. Adeeb. N. Spray-deposited ITO-CdTe solar cells / N. Adeeb [et al.] //
Solar Energy Materials. – 1987. – V. 15. – P. 9-19.

115. Oxalic acid sensors based on sol-gel nanostructured TiO2 films / M.
Morozova [et al.] // J Sol-gel Sci. Technol. – 2011. – No 58. – P. 175-181.

116. Influence of sintering on the structural and electronic properties of TiO₂ nanoporous layers prepared via a non-sol–gel approach / S. Schattauer [et al.]
// Colloid. Polym. Sci. – 2012. – vol. 290. – P. 1843-1854.

117. Fabrication of highly efficient dye-sensitized solar cell and CO_2 reduction photocatalyst using TiO₂ nanoparticles prepared by spin coating-assisted sol–gel method / M. Oftadeh [et al.] // J Iran. Chem. Soc. – 2012. – No 9. – P. 143-149.

118. Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е.Н. Савинов. – М.: Химия. – 2000. – Т. 6. - №. 11. – С. 52-56.

119. Fujihara S. Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol.gel-derived ZnO:Li thin films on glass substrates / S. Fujihara, C. Sasfki, T. Kimura // Applied Surface Science. – 2001. – vol. 180. – P. 341-350.

120. Пузач С.В. Применение интегральных металлооксидных сенсоров для диагностики дымовых газов и аэрозолей / С.В. Пузач [и др.] // Труды четвертой российской национальной конференции по теплообмену. – 2006. – Т.1. – С. 201-204.

121. Dmitry S. Photocatalytic Oxidation of Diethyl Sulfide Vapor over TiO₂-Based Composite Photocatalysts / S. Dmitry, D. Kozlov // Molecules. –
2014. – No. 19. – P. 21424-21441.

122. Kolinko P.A. Visible light photocatalytic oxidation of ethanol vapor on titanium dioxide modified with noble metals / P. P. A. Kolinko, D. S. Selishchev, D. V. Kozlov // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2015. – Vol. 51. – No. 51. – P. 96-103.

123. Поляков Ю.А. Синтез и оптимизация газовых сенсоров раннего обнаружения малых концентраций водорода / Ю.А. Поляков, А.Е. Иванов, Д.Г. Кабанов // Технологии техносферной безопасности. – 2010. – №4. – С. 1-14.

124. Пузач С.В. Применение интегральных металлооксидных сенсоров для диагностики дымовых газов и аэрозолей / С.В. Пузач [и др.] // Труды четвертой российской национальной конференции по теплообмену. – 2006. – Т.1. – С. 201-204.

125. Liu. D. Sol–gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates /
D. Liu, Q. Yang, T.Troczynski // Biomaterials. – 2002.- №23. – P.691-698.

126. Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique / Y. Adraider [et al.] // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – N_{2} 8 – P.9665-9670.

127. Pourhashem S. Double layer Bioglass- Silica Coatings on 316L Stainless Steel by Sol- Gel Method / S.Pourhashem, A. Afshar // Ceramics International. – 2013. – P. 1-29.

128. A new double-layer sol-gel coating to improve the corrosion resistance of a medical-grade stainless steel in a simulated body fluid / E. Salahinejad [et al.] // Materials Letters. -2013. -No 97. -P. 162-165.

129. Mechanical properties and tribological behavior of a silica or/and alumina coating prepared by sol-gel route on stainless steel / A. Marsal [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2013. – vol. 237. – P. 234-240.

130. Kaya C. Structural and functional thick ceramic coatings by electrophoretic deposition / C. Kaya [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 191. – P. 303-310.

131. Vasconcelos D.C.L. Corrosion resistance of stainless steel coated with sol–gel silica D.C.L Vasconcelos, J.A.N Carvalho, M Mantel, W.L Vasconcelos // Journal of non-crystalline solids. – 2000. – Vol. 273. P. 135-139

132. Пат. No 4038214 США, Impregnated fibrous catalyst for treating exhaust gas of an internal combustion engine and process for making same / Gotoh S., Nakamura J., Abe Y., Matsuo T.; заявитель и патентообладатель Mitsubishi Jukogyo Kabushiki Kaisha (Japan). – 26.07.1977

133. Пат. No 5552360 CША, Palladium oxide on a magnesia-aluminasilica support, ceramic fiber in a silicon carbide matrix as a second support, methane combustion / Farrauto R.J., Feeley J.S., Simone D.O., Lui Y.K., Kennelly T.; заявитель и патентообладатель Engelhard Corporation (USA). – 03.09.1996

134. Bal'zhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Lapina O.B., Suknev P., Kirillov V.L., Mikenin P.E., Zagoriuko A.N. Glass fiber materials as a new generation of structured catalysts // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2010. – Vol. 175. – P. 43–50.

135. Bal'zhinimaev B.S., Simonova L.G., Barelko V.V., Toktarev A.V., Zaikovskii V.I., Chumachenko V.A. Pt-containing catalysts on a base of woven glass fiber support: a new alternative for traditional vanadium catalysts in SO_2 oxidation process // Chem. Eng. J. – 2003. – Vol. 91, No 2-3. – P. 175–179.

136. Paukshtis E.A., Simonova L.G., Zagoruiko A.N., Balzhinimaev B.S. Oxidative destruction of chlorinated hydrocarbons on Pt-containing fiber-glass catalysts. // Chemosphere. – 2010. – Vol. 79. – P. 199–204.

137. Пат. No 2491122, РФ, Смешанные оксидные катализаторы в виде полых тел / В. Буркхардт, Ш. Рёдер, А. Фишер, К. Хутмахер; заявитель и патентообладатель Эвоник Дегусса ГмбХ (Германия). – 27.08.2013

138. Y.K. Gulyaeva, V.V. Kaichev, V.I. Zaikovskii, A.P. Suknev, B.S. Bal'zhinimaev, Selective hydrogenation of acetylene over Pd/Fiberglass catalysts: Kinetic and isotopic studies, Appl. Catal. A 506 (2015) 197–205.

139. Пат. No 2 319 252, РФ, Способ очистки поверхности кремневых подложек / Т.А. Исмаилов, А.Р. Шахмаева, Б.А. Шангереева, Ш.Д. Алиев; заявитель и патентообладатель Государственное Образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дагестанский государственный технический университет». – 10.03.2008.

140. Бричкова В.Ю. Исследование процессов формирования систем двойных оксидов кремния и d-металлов / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков, Л.А. Егорова, А.В. Заболотская, В.К. Иванов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – № 11. – С. 139-142.

141. Konarev P.V. ATSAS 2.1, a program package for small-angle scattering data analysis / P.V. Konarev, M.V. Petoukhov, V.V. Volkov // J. Appl.Cryst. – 2006. – Vol. 39. – P. 277.

142. Швец В.А. Эллипсометрия / В.А. Швец, Е.В Спесивцев. – Новосибирск, 2013. – 87 с.

143. Патент № 2505800 Россия, Способ рентгеновской томографии и устройство для его осуществления / В.И. Сырямкин, А.Ш. Буреев,
А.В. Васильев, Г.С. Глушков, Е.Н. Богомолов, В.В. Бразовский,

С.В. Шидловский, С.В. Горбачев, В.А. Бородин, А.В. Осипов, В.С. Шидловский, Ю.М. Осипов, О.Ю. Осипов, А.А. Ткач, В.М. Повторев.; заявитель и патентообладатель Национальный исследовательский Томский государственный университет (Россия). 27.01.2014

144. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Физикохимические (инструментальные) методы анализа / А. П. Крешков. – Изд. «Химия», 1970, – 472 с.

145. Ионные равновесия в водных растворах : [учеб.-метод. пособие] /
В. М. Таланов [и др.] – М.: Изд-во: Академия Естествознания, 2007. – 273 с.

146. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса : [учеб.-метод. пособие] / И. Э. Нифантьев [и др.] – Москва : Издво МГУ, 2006, – 200 с

147. Бричков А.С. Процессы формирования тонкопленочных и дисперсных материалов состава Ті–Si–Co–O, их газочувствительные свойства / А.С. Бричков // Вестник КузГТУ – 2013. – № 4. – С. 100-103.

148. Meixner D.L. Influence of sol-gel synthesis parameters on the microstructure of particulate silica xerogels / D.L. Meixner, P.N. Dyer // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1999. – V. 14. – P. 223-232.

149. Preparation of Solid Catalysts: handbook / edited by G. Ertl, H. Knozinger, J.Weitkamp. – GmbH. WILEY-VCH, 1999. – 605 p

150. Gesser H.D. Aerogels and related porous materials / H.D. Gesser,
P.C. Goswami // Chemical Reviews. – 1989. – V. 89. – P. 765-788.

151. Кузьменко С.Н., Кузьменко Н.Я., Скриник О.В. // Вопр. химии и хим. технол. 2014. Т. 4(97). С. 59-68.

152. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279с.

153. Айлер Р. Химия кремнезема М.: Мир, 1982. – 416 с. (1 том), 296 с. (2 том).

154. Остапенко Н.И. Спектроскопия плёнок нанокомпозитов полисиланы/пористые оксиды кремния и титана / Н.И. Остапенко,

Ю.В. Остапенко, Е.К. Фролова // Наносистеми. – 2014. – Т. 9, №3. – С. 555-567.

155. Nia F.R. Liquid-Solid Equilibria in the System NiO-TiO₂-SiO₂ in the Temperature Range 1430" to 1660°C / Nia F. Roberts, A. Muan // Journal of the American Ceramic Society. -1992. - Vol. 75(6). - P. 1382-1389.

156. Синтез нанодисперсного диоксида титана из тетрабутоксититана
/ Д.А. Жеребцов [и др.] // Журнал Неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 12. – С. 1963-1969

157. Ханова Е.А. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе / Е.А. Ханова, В.В. Коробочкин // Известия Томского политехноческого универсистета. – 2003. – Т. 306. – №4. – С. 86-91.

158. Шульга Ю.М. Термостимулированные превращения в брукитсодержащихнанопорошках TiO₂, полученных гидролизом TiCl₄ / Ю.М. Шульга, Е.Н. Кабачков, Д.В. Матюшенко [и др.] // Журнал технической физики. – 2011. – Т.81. – вып. 1 – С. 101-105.

159. Кострикин А.В. ИК спектр гидратированного диоксида титана /
А.В. Кострикин, Р.В. Кузнецова, О.В. Косенкова [и др.] // Вопросы современной науки и практики. – 2007. – №2(8). – С. 181-186.

160. Kundu T. K. Synthesis and characterization of nonconventional nickel-titania glasses by sol-gel route / T. K. Kundu, D. Chakravorty // Journal of Materials Research. – 1999. – Vol. 14. – No. 3. – P. 1069-1073.

161. Farhadian Azizi K. Transition from anatase to rutile phase in titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles synthesized by complexing sol–gel process: effect of kind of complexing agent and calcinating temperature / K. Farhadian Azizi, M.-M. Bagheri-Mohagheghi // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2013. – Vol. 65. – Issue. 65. – P. 329-335.

162. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов TiO₂-SiO₂ / A.H. Мурашкевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75. – №5. – С. 724-728. 163. Matsumoto Y. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide / Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegewa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma // Science. – 2001. – № 291. – P. 854–856.

164. M. Primet, P. Pichat, M.V. Mathieu, Infrared study of the surface of titanium dioxides. I. Hydroxyl groups, J. hys. Chem. 75 (1971) 1216–1220.; P.C. Gravelle, F. Juillet, P. Mcrieudeau, S.J. Teichner, Surface reactivity of reduced titanium dioxide, Discuss. Faraday Soc. 52 (1971) 140–148.

165. Садыков В. А. Оксидные катализаторы / В сб. лекций «Курсы повышения квалификации по катализаторам и каталитическим процессам», под. ред. проф. А.С. Носкова. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2002. - 374 с.

166. Патент № 2554943 Россия, Способ получения катализатора на основе CeO₂-SnO₂ на стеклотканном носителе / А.А. Кузнецова, В.В. Козик, С.И. Галанов, О.С. Халипова.; заявитель и патентообладатель Национальный исследовательский Томский государственный университет (Россия). 10.07.2015

167. Lin L. Optofluidic Microreactors with TiO₂ – Coated Fiberglass / Lin
Li, Rong Chen, Xun Zhu // Applied Materials & Interfaces. – 2013. – Vol. 5. – P.
12548-12553.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт об испытании результатов диссертации в ООО «Золотарь»



Общество с ограниченной ответственностью «Золотарь»

ИНН 7017368606 КПП 701701001 ОГРН 1157017000392 634507, г.Томск, п. Предтеченск, ул. Мелиоративная, 5 оф.5, те: 533-157 E-mail: zolotar.llc@mail.ru http://www.zolotar.info

УТВЕРЖДАЮ Директор ООО «Золотарь» CAL BY ARDY Бричков А.С.

2016 г.

Дата « об использовании результатов

кандидатской диссертационной работы Шамсутдиновой Анастасии Нафисовны

AKT

Комиссия в составе:

Председатель: Бричков А.С. директор ООО «Золотарь», к.т.н.,

члены комиссии: Касимова Л.В., в.н.с, к.х.н.; Рогачева А.О., инженер

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Получение и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля» использованы предприятием ООО «Золотарь» для получения оксидных систем TiO₂-SiO₂.

Вид апробирования результатов – производство TiO₂ и оксидных систем TiO₂-SiO₂.

Характеристика масштаба внедрения – выпуск опытной партии.

Форма апробирования использование способа приготовления пленкообразующий растворов, предложенного в диссертационной работе, позволило снизить расходы на синтез TiO2 и оксидных систем TiO2-SiO2, а также понизить процент брака.

Новизна результатов работы – качественно новые.

Опытно-промышленная проверка – выпуск опытной партии оксидных материалов, получение новых реагентов и их проверка в производственном


эксперименте на очистных сооружений, с контролем их свойств в течение 3 месяцев (протокол испытаний).

Социальный и научно-технический эффект:

- произведенные оксидные системы использовались при получении новых реагентов TSC1198 и TSC1180 для уплотнения и обеззараживания иловых осадков и воды на очистных сооружениях;
- полученные составы обеспечили экономических эффект от их применения в
 2–3 раза, отличающийся от аналогов;
- _ улучшена технология получения оксидных систем;
- характеристики полученных реагентов на уровне или выше существующих аналогов при более низкой стоимости применения.

Председатель комиссии

Члены комиссии:

директор, к.т.н. Бричков А.С. BULL в.н.с, к.х.н. Касимова Л.В. инженер, Рогачева А.О.



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт об использовании результатов кандидатской диссертационной работы в Институте катализа СО РАН





Настоящий акт подтверждает то, что результаты диссертационной работы «Получение и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля» использованы Институтом катализа СО РАН г. Новосибирск.

Вид апробирования результатов – оценка каталитической активности композиционных материалы на основе оксидных систем *a*TiO₂-*b*SiO₂-*c*NiO, закрепленных на стекловолокнистом носителе, в реакции окисления н-гептана.

Наименование объекта –композиционные материалы на основе оксидных систем *a*TiO₂–*b*SiO₂–*c*NiO, закрепленных на стекловолокнистом носителе.

Дата проведения испытания: с 16.11.2015г по 27.11.2015г.

Номера образцов (отношение оксидной системы в мол. %):

<u>№ 1 от 16.11.2015г – образец состава</u> TiO₂;

<u>№ 2 от 19.11.2015г – образец состава</u> 80TiO₂-20SiO₂;

<u>№ 3 от 23.11.2015г – образец состава 95TiO2–5NiO;</u>

<u>№ 4 от 27.11.2015г – образец состава</u> 75TiO₂-20SiO₂-5NiO.



Результаты испытаний

№ образца	Наименование показателя					
	S _{уд.} , м ² /г	Температу ра начала конверсии гептана, °С	Максима льное значение конверси и пропана, %	Температура максимальной конверсии пропана, °С	Продукт реакции	Температур ный интервал выделения CO, °C
1	2,5	225	83	600	CO ₂ , H ₂ O, кетоны, олефины	-
2	1,0	425	75	600	СО ₂ , H ₂ O, СО, кетоны, олефины	350 - 600
3	2,5	225	93	600	CO ₂ , H ₂ O, кетоны, олефины	-
4	4,4	275	61	600	CO ₂ , H ₂ O, кетоны, олефины	-

Зав. лабораторией кислотно-основного анализа

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

д.х.н., профессор

Е.А. Паукштис



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Распределение элементов по поверхности стекловолокна



Рисунок В.1 – Распределение элементов (Ті, Ni) по поверхности СВМ

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Микрофотографии композиционных материалов после катализа



Рисунок Г.1 – Микрофотографии оксидных систем (мол. %): *a* – TiO₂; *δ* – TiO₂–SiO₂; *в* – 95TiO₂–5NiO; *г* – 75TiO₂–20SiO₂–5NiO (после катализа) на поверхности стекловолокнистого носителя