На правах рукописи

Николаев Виталий Александрович

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА И КАРБИДА ТИТАНА

02.00.01-Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: **Севастьянов Владимир Георгиевич**
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Малыгин Анатолий Алексеевич**
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической нанотехнологии и материалов электронной техники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)»

Перевислов Сергей Николаевич
кандидат технических наук, начальник сектора отдела конструкционной керамики акционерного общества «Центральный научно-исследовательский институт материалов»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита состоится «13» июня 2018 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте: www.igic.ras.ru

Автореферат разослан « » 2018 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук А.Ю. Быков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

К материалам на основе диоксида и карбида титана сегодня наблюдается большой практический и научный интерес. Так, диоксид титана находит широкое применение при производстве солнечных элементов, просветляющих и самоочищающихся покрытий, в фотокатализе, а также является активным компонентом в газовых сенсорах. Карбид титана благодаря уникальному сочетанию полезных свойств (таких как высокая твердость в широком интервале температур, износостойкость, стойкость к агрессивным средам, низкий коэффициент трения, стойкость к тепловым и механическим нагрузкам) востребован при производстве термостойкой керамики и высокотемпературных керамоматричных композитов, защитных покрытий и режущего инструмента. Особый интерес представляют наноматериалы на их основе. При этом классические методы их получения имеют много ограничений, что повышает потребность в разработке новых, универсальных технологий. Золь-гель метод достаточно давно и активно используется для получения наноматериалов на основе TiO_2 и TiC, однако систематических исследований, позволяющих хотя бы в некоторых пределах управлять дисперсностью и микроструктурой продуктов (особенно для карбида титана), не проводилось.

С нашей точки зрения, одним из наиболее перспективных подходов является применение золь-гель метода с использованием в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексов, в частности алкоксоацетилацетонатов металлов. В данном случае основным преимуществом перед другими методами является возможность контролировать процесс синтеза и свойства продуктов, изменяя реакционную способность прекурсоров путем варьирования состава их координационной сферы. Возможность направленного получения наноматериалов на основе TiO_2 и TiC с заданной дисперсностью и микроморфологией определяет **актуальность** данной работы.

Целью настоящей работы является разработка подходов к золь-гель синтезу с применением алкоксоацетилацетонатов титана наноматериалов на основе диоксида и карбида титана в виде порошков, тонких плёнок, объёмной керамики и компонентов композиционных материалов, позволяющих в зависимости от состава координационной сферы прекурсоров и их

реакционной способности при гидролизе и поликонденсации регулировать дисперсность и микроструктуру продуктов, а также реакционную способность промежуточных продуктов состава «TiO_2-C» при карботермическом синтезе карбида титана.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих **задач**:

1. Изучение взаимосвязи состава координационной сферы прекурсоров и кинетики их гидролиза и поликонденсации, в том числе в присутствии полимерного источника углерода,
2. Выявление взаимосвязи между параметрами кристаллизации диоксида и карбида титана и составом прекурсоров и условиями их гидролиза,
3. Исследование процесса получения тонких наноструктурированных плёнок диоксида и карбида титана,
4. Изучение процесса реакционного спекания высокодисперсных составов «TiO_2-C», полученных золь-гель методом, при синтезе пористой наноструктурированной TiC-керамики методами горячего прессования и искрового плазменного спекания,
5. Изучение процесса получения функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC при золь-гель синтезе в объёме порового пространства SiC-каркасов высокодисперсной TiC-матрицы.

Научная новизна работы заключается в:

1. Разработке универсальных золь-гель методик получения наноматериалов различного типа (нанопорошки, наноструктурированные тонкие пленки, пористая керамика, матрица композиционных материалов) на основе диоксида и карбида титана, позволяющих варьировать их дисперсность и микроструктуру в зависимости от состава координационной сферы гетеролигандных комплексов $[Ti(C_4H_9O)_{4-x}(C_5H_7O_2)_x]$ и от параметров термической обработки;
2. Выявлении особенностей фазовых превращений TiO_2 в виде тонких наноструктурированных пленок в зависимости от их толщины;
3. Создании относительно низкотемпературного тонкопленочного хеморезистивного газового сенсора на кислород и определении зависимости

величины отклика от параметров термической обработки и, следовательно, от дисперсности частиц TiO_2;

4. Разработке нового энергоэффективного метода получения наноструктурированной пористой TiC-керамики путем реакционного спекания высокодисперсного и химически активного состава «TiO_2-C», полученного золь-гель методом;

5. Установлении зависимости градиентной структуры материалов SiC/TiC от состава титансодержащих прекурсоров.

Практическая значимость работы. Нанопорошки диоксида титана являются востребованными в качестве белого пигмента в лакокрасочной и целлюлозно-бумажной промышленности, как компонент стекла и керамики, в косметической и фармацевтической промышленности, в солнечной энергетике, сенсорике, фотокатализе. Тонкие плёнки диоксида титана являются перспективными элементами мемристоров и просветляющих покрытий. Карбид титана находит своё применение в качестве легирующего компонента твёрдых сплавов, защитных покрытий металлов, при производстве быстрорежущего оборудования, высокотемпературного компонента лопаток турбин, сопел реактивных авиационных двигателей, как материал электродов, защитных экранов и тиглей, при производстве абразивных паст. Разработанные методики получения наноматериалов на основе TiO_2 и TiC могут быть масштабированы и внедрены в производство.

Теоретическую значимость имеют выявленные зависимости реакционной способности прекурсоров класса алкоксоацетилацетонатов титана при взаимодействии с водой от соотношения лигандов в их координационной сфере.

Методология и методы исследования.

Для получения наноматериалов на основе TiO_2 и TiC использовался золь-гель метод с применением в качестве прекурсоров комплексов $[Ti(C_4H_9O)_{4-x}(C_5H_7O_2)_x]$. Формирование наноструктурированных пленок TiO_2 и TiC производилось методом dip-coating. Изготовление керамических материалов проводилось с использованием методик горячего прессования и искрового плазменного спекания[1]. Изучение процессов гидролиза

[1] *Институт химии ДВО РАН, Дальневосточный федеральный университет*

прекурсоров (в том числе в присутствии фенолформальдегидной смолы) с последующей поликонденсацией и образованием связнодисперсных систем производилось с использованием ротационной вискозиметрии. Термическое поведение реагентов и продуктов изучалось с применением совмещенного ДСК/ТГА/ДТА в интервале от 20 до 1500°С в токе воздуха и аргона. Фазовый состав порошков, пленок и объемных материалов исследовался с применением рентгенофазового анализа[2] (РФА) и КР-спектроскопии. Микроструктура продуктов изучалась с применением атомно-силовой, растровой[2] и просвечивающей электронной микроскопии. Удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам определялись по данным низкотемпературной сорбции азота и ртутной порометрии[1]. Изучение объемной микроструктуры материалов осуществлялось с применением рентгеновской компьютерной микротомографии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты изучения кинетики гидролиза гетеролигандных комплексов $[Ti(C_4H_9O)_{4-x}(C_5H_7O_2)_x]$ (в том числе в присутствии фенолформальдегидной смолы) с последующей поликонденсацией в зависимости от состава координационной сферы;

2. Влияние состава комплексов $[Ti(C_4H_9O)_{4-x}(C_5H_7O_2)_x]$ и кинетики процесса их поликонденсации на термическое поведение формируемых ксерогелей и на процесс кристаллизации высокодисперсного диоксида титана при термообработке ксерогеля;

3. Зависимость толщины получаемых TiO_2-плёнок и температуры фазового перехода «анатаз-рутил» при термообработке от реологических свойств растворов гетеролигандных прекурсоров;

4. Новые данные по влиянию состава координационной сферы прекурсоров на реакционную способность формируемого высокодисперсного состава «TiO_2 – C», а также на процесс кристаллизации нанокристаллического карбида титана;

---

[2] *ЦКП ИОНХ РАН*

5. Новый метод получения пористой наноструктурированной TiC-керамики путем реакционного спекания полученного золь-гель методом высокодисперсного состава «TiO_2 – C» методами горячего изостатического прессования и искрового плазменного спекания, а также возможность варьирования свойств материалов путем изменения состава координационной сферы прекурсоров;

6. Зависимость градиентной структуры получаемых функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC при направленном заполнении порового пространства SiC-каркасов нанокристаллической TiC-матрицей от состава координационной сферы прекурсоров.

Личный вклад автора

Автор работы принимал непосредственное участие в постановке задач, сборе и обработке литературных данных, проводил эксперименты по синтезу гетеролигандных комплексов $[Ti(C_4H_9O)_{4-x}(C_5H_7O_2)_x]$, изучению их реакционной способности при гидролизе и поликонденсации. Автором были получены ксерогели и высокодисперсные смеси «TiO_2 – C», изучен процесс кристаллизации диоксида и карбида титана в виде высокодисперсных порошков и тонких наноструктурированных плёнок. Были проведены исследования по циклической инфильтрации пористых SiC-каркасов растворами прекурсоров с различным составом координационной сферы при получении функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC. Автором были записаны и проанализированы ИК-спектры реагентов, прекурсоров и целевых продуктов, проанализирована микроструктура порошков с помощью просвечивающей электронной микроскопии, а морфология тонких плёнок изучена методом атомно-силовой микроскопии.

Совместно с научным руководителем чл.-корр. РАН В.Г. Севастьяновым осуществлено обобщение результатов и сформулированы выводы по работе. Запись рентгенограмм, термический анализ и получение микрофотографий выполнены к.х.н. Н.П. Симоненко. Изготовление нанопорошков SiC и пористых SiC-каркасов осуществлены совместно с д.х.н. Е.П. Симоненко, к.х.н. Н.П. Симоненко и А.В. Дербенёвым (ИОНХ РАН), акад. Е.Н. Кабловым и к.т.н. Д.В. Гращенковым (ФГУП ВИАМ). Измерение откликов изготовленных сенсорных элементов выполнено совместно с

А.С. Мокрушиным. Измерение прочностных характеристик, удельной площади поверхности, получение распределения пор по размерам методами низкотемпературной сорбции азота и ртутной порометрии, а также искровое плазменное спекание выполнено совместно с чл.-корр. РАН В.А. Авраменко, к.х.н. Е.К. Папыновым, О.О. Шичалиным (ИХ ДВО РАН, ДВФУ).

Степень достоверности и апробация результатов работы

Использование в работе широкого ряда современных методов исследования, данные которых не противоречат друг другу, обсуждение результатов на всероссийских и международных научных конференциях позволяют судить о высокой степени их достоверности. Основные результаты работы представлены на II, III, IV, V, VI, VII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, Москва), VII, VIII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (2012, 2013, Иваново), VIII, IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (2014, 2016, Иваново), Третьей международной конференции стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014» (2014, Суздаль), XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (2015, Иваново), Всероссийской молодёжной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (2015, Москва).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований, Президента Российской Федерации, Президиума и Отделения Химии и Наук о Материалах Российской академии наук.

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах из перечня, рекомендованного ВАК Российской Федерации, и 11 тезисах докладов на всероссийских и международных научных мероприятиях.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 163 страницах, содержит 57 рисунков и 10 таблиц. Работа состоит из введения,

обзора литературы, экспериментальной части, выводов и списка литературы (243 наименования).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, дана общая характеристика работы, включая научную и практическую значимость.

Глава 1. В главе представлен литературный обзор работ, в которых рассмотрены свойства наноматериалов и классификация методов их синтеза. Проведён анализ литературы, посвящённый свойствам и областям применения диоксида и карбида титана. Проанализированы основные методы получения диоксида и карбида титана в виде порошков, тонких плёнок, матриц композитных материалов и керамики. Отражены основные работы, связанные с исследованием влияния состава прекурсоров на кинетику процессов гидролиза и поликонденсации. С помощью информационно-поисковой системы SciFinder осуществлён наукометрический анализ литературы.

Глава 2. Экспериментальная часть содержит перечень использованных в работе реактивов и оборудования, необходимых для синтеза и характеризации продуктов (разделы 1 и 2), и 8 разделов, отражающих основные этапы исследования.

В **разделе 3** экспериментальной части описано изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов титана $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ с различной реакционной способностью при гидролизе. При этом к тетрабутоксититану при перемешивании в необходимом количестве добавлялся ацетилацетон, в результате чего происходило частичное замещение алкоксильных групп хелатными фрагментами, приводящее к увеличению степени экранирования катионов титана(IV) и, соответственно, понижению реакционной способности комплексов при взаимодействии с водой. Далее объём реакционных систем доводился до 50 мл путём добавления растворителя (н-бутанол), после чего также при перемешивании по каплям вводился гидролизующий агент (раствор этилового спирта в воде, $\varphi(H_2O)=50\%$). После полутора минут перемешивания всех компонентов в раствор погружался шпиндель ротационного вискозиметра (скорость сдвига 100 об/мин) и начинались измерения динамической вязкости. При этом изучалось влияние состава координационной сферы комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$, их концентрации, а также соотношения $n(H_2O)/n(Ti^{4+})$ на кинетику изменения

реологических свойств растворов прекурсоров в ходе их гидролиза и поликонденсации. Как видно из кривых изменения динамической вязкости растворов прекурсоров во времени (рис. 1), увеличение степени замещения алкоксильных фрагментов на β-дикетонатные лиганды приводит к увеличению степени экранирования центральных атомов, что снижает реакционную способность синтезируемых гетеролигандных комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ по отношению к воде и проявляется в замедлении процесса гелеобразования их растворов при гидролизе и поликонденсации. Так, при увеличении степени замещения алкоксильных фрагментов на хелатные с 9,25 до 9,9% время достижения динамической вязкости 300 сП увеличивается более чем в 5 раза (с 31 до 165 минут) при $n(H_2O)/n(Ti^{4+})=7,93$ и $c(Ti^{4+})=0,75$ моль/л. Рост соотношения $n(H_2O)/n(Ti^{4+})$, напротив, повышает скорость гелеобразования растворов прекурсоров – при увеличении $n(H_2O)/n(Ti^{4+})$ на 12,5% (с 7,93 до 8,92) время образования геля уменьшается почти в 3 раза (со 165 до 59 минут).

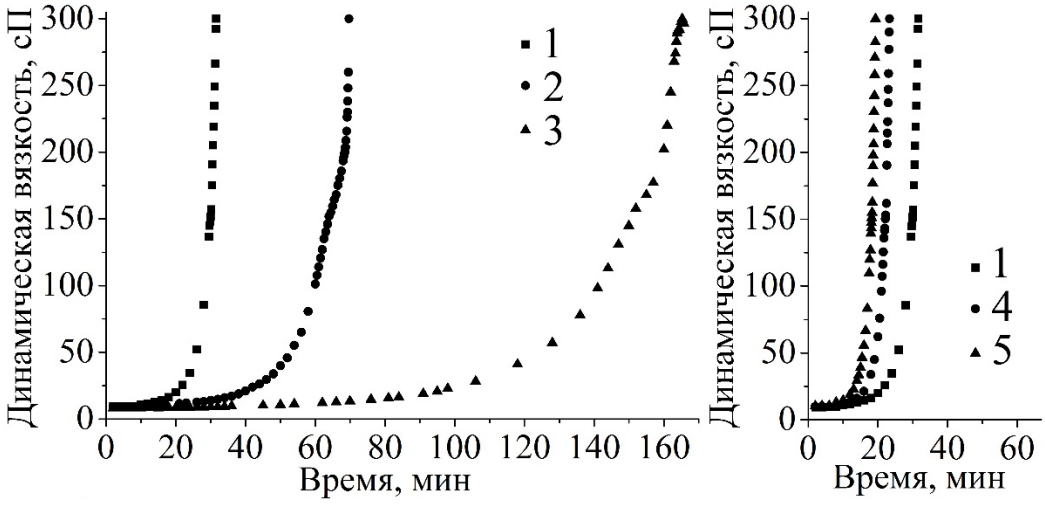

Рис. 1. Кривые изменения динамической вязкости растворов комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ во время гидролиза и поликонденсации (1 – $[Ti(OC_4H_9)_{3,630}(O_2C_5H_7)_{0,370}]$, $n(H_2O)/n(Ti^{4+})=7,93$; 2 – $[Ti(OC_4H_9)_{3,617}(O_2C_5H_7)_{0,383}]$, , $n(H_2O)/n(Ti^{4+})=7,93$; 3 – $[Ti(OC_4H_9)_{3,604}(O_2C_5H_7)_{0,396}]$, $n(H_2O)/n(Ti^{4+})=7,93$; 4 – $[Ti(OC_4H_9)_{3,630}(O_2C_5H_7)_{0,370}]$, $n(H_2O)/n(Ti^{4+})=8,44$; 5 – $[Ti(OC_4H_9)_{3,630}(O_2C_5H_7)_{0,370}]$, $n(H_2O)/n(Ti^{4+})=8,92$)

При уменьшении концентрации комплексов в растворах до 0,25 моль/л изменение их динамической вязкости во времени сопровождается коагуляцией, способствующей разрыву пространственной полимерной сетки на определённом этапе при вращении ротора вискозиметра. После сушки полученных гелей при 70-120ºС формировались ксерогели.

В **разделе 4** процесс кристаллизации диоксида титана, в частности, изучен с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа ксерогелей, полученных с использованием растворов с различной концентрацией прекурсоров. В результате были определены температурные интервалы, в которых протекают процессы окисления органических компонентов, кристаллизации анатаза и последующего фазового перехода в модификацию рутила. Для более детального изучения процесса кристаллизации диоксида титана ксерогель также подвергался нагреванию до различных температур (в интервале 400-1200°С), после чего полученные порошки изучались методами РФА и растровой электронной микроскопии. Как видно из рентгенограмм (рис. 2), ксерогели, полученные на основе растворов с различной концентрацией комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ после сушки при 120°С являются в значительной степени аморфизированными.

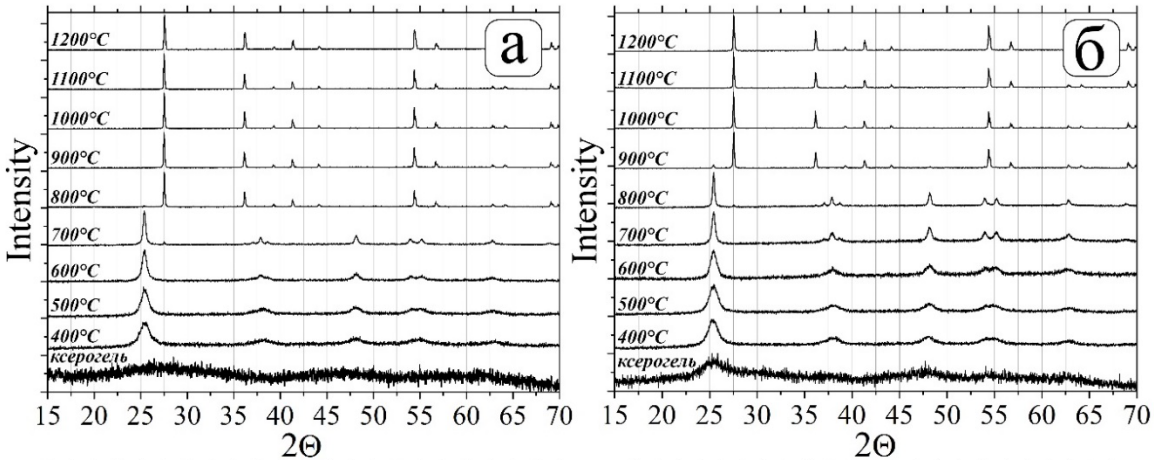

Рис. 2. Рентгенограммы ксерогелей и оксидных порошков, полученных после их нагревания до различных температур (а – $c(Ti^{4+})$=0,25 моль/л, состав комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{3,650}(O_2C_5H_7)_{0,350}]$, $n(H_2O)/n(Ti^{4+})$ = 46,65; б – $c(Ti^{4+})$=0,50 моль/л, состав комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{3,640}(O_2C_5H_7)_{0,360}]$, $n(H_2O)/n(Ti^{4+})$ = 10,26

Повышение температуры до 700°С приводит к отчётливому формированию диоксида титана со структурой анатаза, что сопровождается укрупнением кристаллитов ($L_{ср}$) с 7 (400ºС) до 23 нм (700ºС). Интересным является тот факт, что для порошка, полученного из менее концентрированного раствора комплексов ($c(Ti^{4+})$=0,25 моль/л), малоинтенсивные рефлексы, относящиеся к структуре рутила, появляются при более низкой температуре (700ºС), чем для порошков, полученных из более концентрированных растворов комплексов ($c(Ti^{4+})$=0,50 и 0,70 моль/л), для которых начало фазового перехода «анатаз–рутил» происходит только при 800°С. Данный факт хорошо согласуется с результатами термического

анализа, когда для ксерогелей, полученных с использованием менее концентрированных растворов комплексов, в области 720-735°С наблюдается малоинтенсивный экзотермический эффект, вероятно, относящийся к фазовому переходу «анатаз–рутил», который отсутствует в данном температурном интервале на кривых ДСК ксерогелей, полученных с применением более концентрированных растворов. При нагревании до 1000°С для всех порошков наблюдается полный фазовый переход в структуру рутила. При этом средний размер кристаллитов достигает 60 нм и остаётся стабильным при повышении температуры до 1200°С.

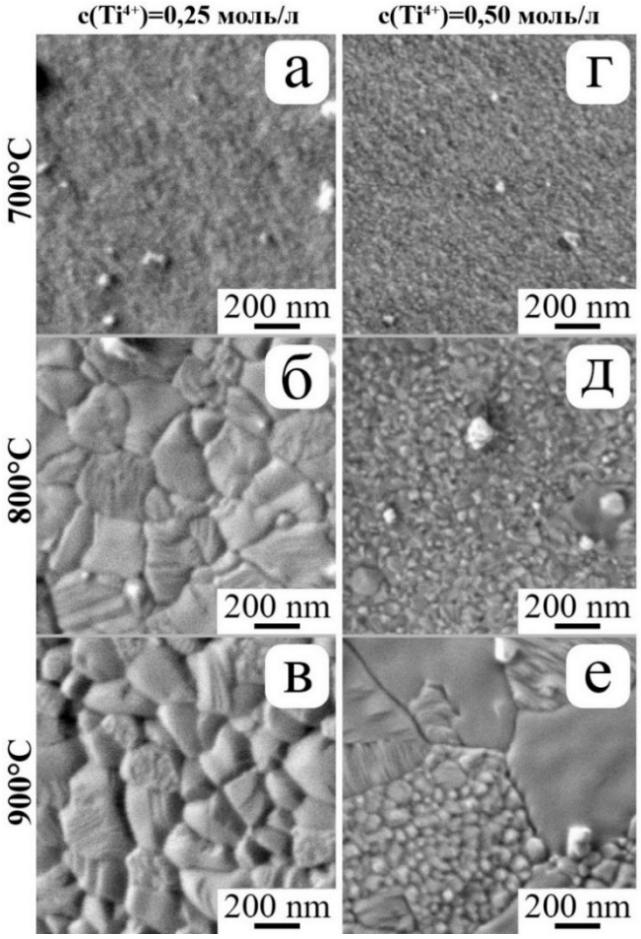

Рис. 3. Микрофотографии порошков TiO_2, полученных на основе растворов с различной концентрацией прекурсоров при нагревании ксерогелей до различных температур; а, б, в – состав комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{3,650}(O_2C_5H_7)_{0,350}]$, $n(H_2O)/n(Ti^{4+}) = 47$; г, д, е – состав комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{3,640}(O_2C_5H_7)_{0,360}]$, $n(H_2O)/n(Ti^{4+}) = 10$

Как следует из микрофотографий (рис. 3), все продукты, полученные при 700°С и имеющие кристаллическую модификацию анатаза, представляют собой агрегированные порошки, состоящие из частиц размером около 25 нм. Повышение температуры синтеза до 800°С привело к формированию порошков с существенно различающейся микроструктурой. В частности, диоксид титана, полученный при прокаливании ксерогеля, сформированного на основе менее концентрированного ($c(Ti^{4+})$=0,25 моль/л) раствора прекурсоров, имеет средний размер зёрен около 200 нм, в то время как порошки, полученные на основе более концентрированных растворов, состоят из частиц со средним размером около 50 нм ($L_{ср}$=36 нм), среди которых также наблюдается небольшое количество более крупных образований – размером около 100-200 нм, вероятно, связанных с началом формирования фазы рутила (РФА). Все

порошки, полученные при температуре 900°C, состоят из зёрен размером от 200 нм (при $c(Ti^{4+})$=0,25 моль/л в растворе прекурсоров) до 1 мкм (при $c(Ti^{4+})$=0,50 и 0,75 моль/л).

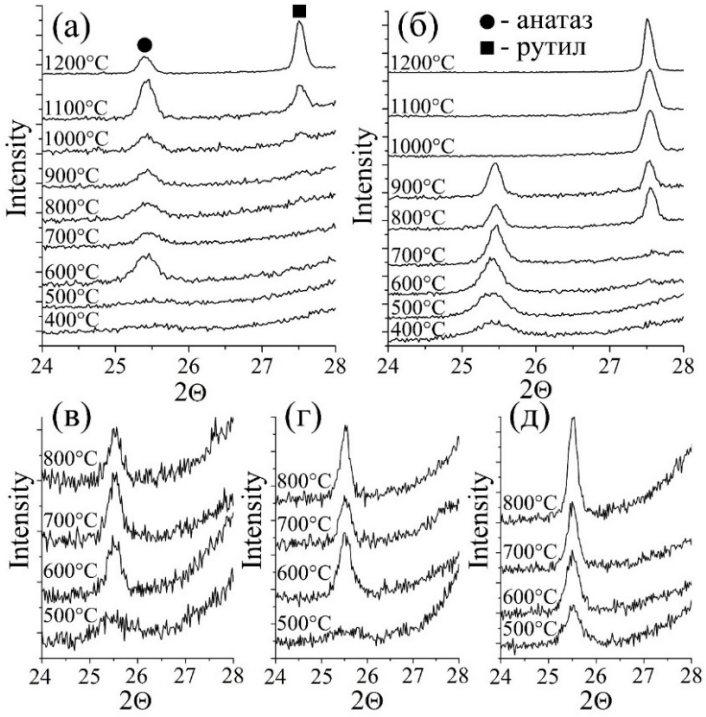

Рис. 4. Рентгенограммы одно- (а, в, г, д) и двухслойных (б) тонких плёнок диоксида титана, полученных при различных температурах кристаллизации и вязкости раствора прекурсоров (а, б – 7,5; в – 9,0; г – 10,5; д – 12,0 сП)

В **разделе 5** описано получение с использованием растворов прекурсоров $[Ti(OC_4H_9)_{3,61}(O_2C_5H_7)_{0,39}]$ различной вязкости методом dip-coating одно- и двухслойных тонких наноструктурированных плёнок TiO_2 (рис. 4, табл. 1). Установлено, что средний размер кристаллитов анатаза для двухслойных плёнок существенно больше, чем для однослойных, а фазовый переход «анатаз–рутил» наблюдается при достижении размера кристаллитов анатаза 40–50 нм. Таким образом, показано, что уменьшение толщины оксидной плёнки приводит к росту температуры фазового перехода «анатаз–рутил». Установлено также, что с ростом вязкости раствора прекурсоров в ходе их гидролиза и поликонденсации происходит увеличение толщины получаемых тонких оксидных плёнок и формирование более крупных кристаллитов при термообработке в аналогичных условиях. Результаты сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ, рис. 5) подтверждают формирование наноструктурированных плёнок, сохраняющих высокодисперсное состояние до температуры 1100°C, выше которой наблюдается увеличение доли более крупных (100–150 нм), огранённых частиц со структурой рутила (РФА). При этом шероховатость поверхности всех образцов на площади 1 мкм^2 не превышает 40 нм.

Таблица 1. Средний размер кристаллитов L_{101} (анатаз) и L_{110} (рутил) тонких плёнок диоксида титана, полученных при различных температурах

t, °C	1 слой 7,5 сП		2 слоя 7,5 сП		1 слой 9 сП	1 слой 10,5 сП	1 слой 12 сП
	анатаз	рутил	анатаз	рутил	анатаз		
400	*9*		*18*				
500	*9*		*21*		*19*	*21*	*24*
600	*25*		*29*		*28*	*32*	*29*
700	*22*		*40*		*30*	*30*	*39*
800	*20*		*53*	*56*	*31*	*38*	*39*
900	*35*		*43*	*46*			
1000	*40*			*47*			
1100	*40*	*41*		*47*			
1200	*45*	*53*		*64*			

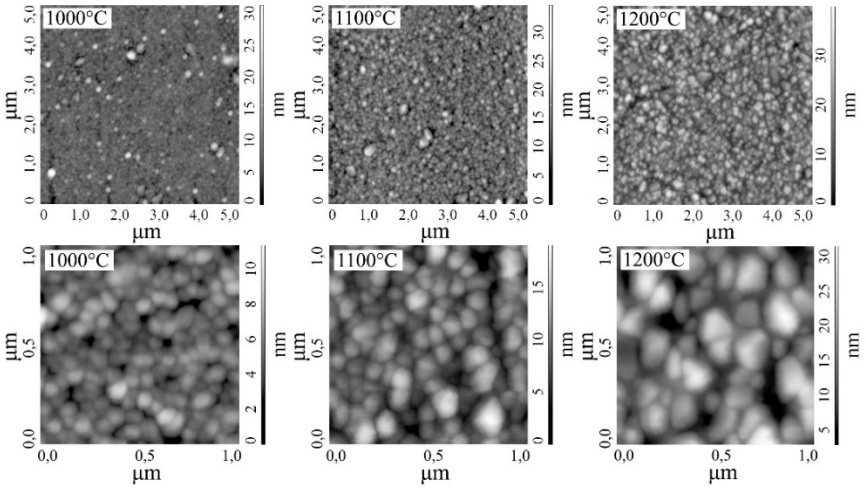

Рис. 5. Микрофотографии (СЗМ) однослойных плёнок диоксида титана, полученных при различных температурах (вязкость раствора прекурсоров 7,5 сП)

Полученные тонкоплёночные наноструктуры TiO_2 изучались в качестве газочувствительных компонентов газовых сенсоров на кислород. Показано, что двухслойная наноструктурированная пленка TiO_2, полученная при относительно низких температурах 500°C (время выдержки 1 ч, размер кристаллитов ~20 нм), показала высокую чувствительность, воспроизводимость сигнала и селективность при детектировании кислорода в диапазоне концентраций 1–15% при рабочих температурах 350-450°C (рис. 6). Отмечено существенное уменьшение значения R_{O2}/R_{Ar} по мере увеличения рабочей температуры с 350 до 450°C. Увеличение температуры термической обработки пленки TiO_2 до 800°C приводит к резкому снижению отклика, что, вероятно, связано с 2-кратным увеличением размера кристаллитов и появлением фазы рутила. Так, при детектировании 15 % O_2 значение R_{O2}/R_{Ar} уменьшалось с 19,3 до 2,0 (рабочая температура 350°C).

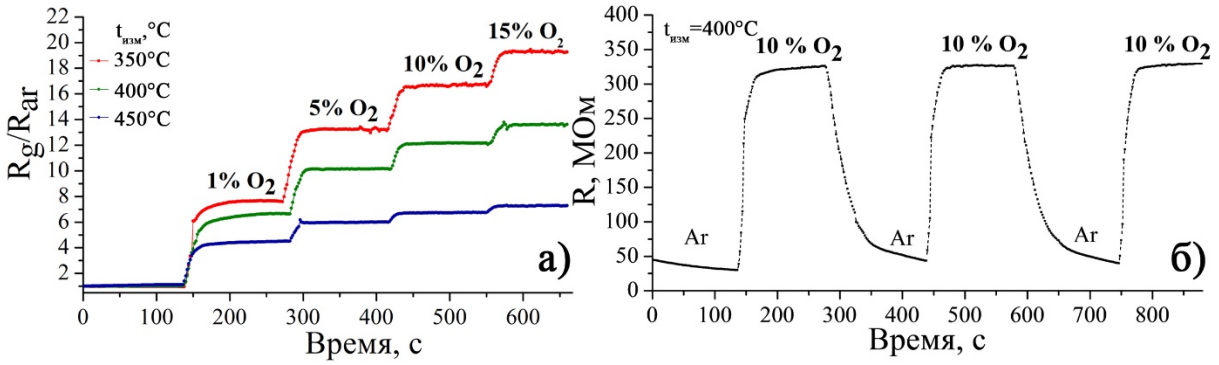

Рис. 6. Чувствительность (а) тонкой плёнки TiO_2 и воспроизводимость сигнала (б) при детектировании кислорода

В **разделе 6** изучена реакционная способность алкоксоацетилацетонатов титана при гидролизе в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы) и определён характер изменения реологических свойств их растворов при гидролизе и поликонденсации. Растворы гетеролигандных гидролитически активных комплексов состава $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ получали по вышеописанной методике. При этом к реакционной системе добавлялся бутанольный раствор фенолформальдегидной смолы. Показано, что в данном случае увеличение доли ацетилацетонатных лигандов в составе координационной сферы приводит к замедлению процесса гелеобразования, время достижения динамической вязкости 40 сП увеличивается более чем в 3 раза (с 11 до 34 мин). После достижения максимального значения вязкости (около 100 сП) наблюдается её постепенное снижение, что, вероятно, связано с разрушением слабосвязанной пространственной сетки при вращении шпинделя вискозиметра. Кроме того, устойчивость геля понижалась в связи с наблюдаемой коагуляцией. Увеличение соотношения $n(H_2O)/n(Ti^{4+})$ с 1 до 2 при гидролизе комплексов также приводило к замедлению процесса гелеобразования – время достижения реакционной системой динамической вязкости 40 сП увеличивалось с 7,5 до 85 мин. В результате сушки при 120ºС до прекращения потери массы формировались ксерогели. С целью получения высокодисперсной смеси «диоксид титана – углерод» ксерогели подвергали пиролизу в трубчатой печи в условиях пониженного давления при температуре 600ºС с выдержкой в течение 2 час.

В **разделе 7** описано изучение процесса карботермического синтеза нанокристаллического карбида титана при термообработке высокодисперсных смесей «диоксид титана – углерод» при пониженном

давлении (10^{-1}–10^{-2} мм рт.ст.) при температурах 1200 и 1400ºС с выдержкой в течение 2 часов. Показано, что уменьшение содержания $C_5H_7O_2$-лигандов в координационной сфере прекурсоров и, соответственно, увеличение скорости их гидролиза и поликонденсации приводит к формированию смесей «TiO_2–C» с более развитой поверхностью и повышенной реакционной способностью при карботермическом восстановлении диоксида титана. По данным РФА, основным продуктом во всех случаях является кубический карбид титана, но для некоторых образцов, полученных при 1200ºС, в качестве примеси встречается оксид титана (III). Выявлено, что на термическое поведение карбида титана более существенное влияние оказывает средний размер кристаллитов, который в свою очередь определяется составом прекурсоров, условиями гидролиза и поликонденсации, а также температурой карботермического синтеза. Так, по результатам термического анализа полученных порошков, температура начала прироста массы, обусловленного началом окисления карбида титана, растёт с увеличением размера кристаллитов TiC.

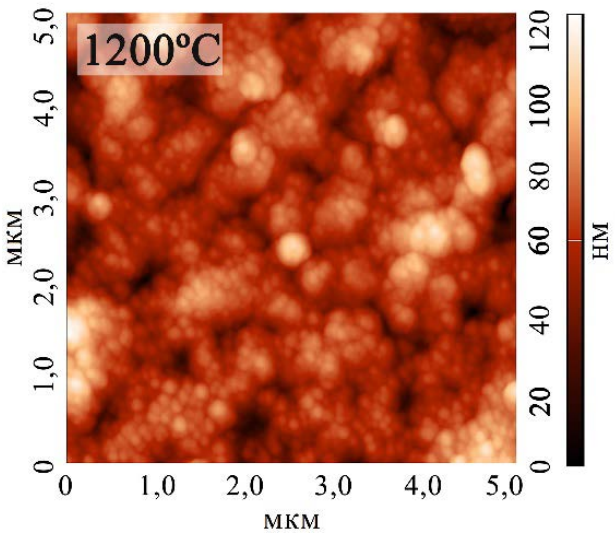

Рис. 7. Микрофотографии (СЗМ) тонкой плёнки TiC на поверхности Al_2O_3-подложки

Раздел 8 посвящен получению тонких наноструктурированных плёнок TiC с использованием раствора алкоксоацетилацетоната титана состава $[Ti(OC_4H_9)_{1,25}(O_2C_5H_7)_{2,75}]$ в присутствии полимерного источника углерода. Плёнки раствора прекурсоров наносились на поверхность подложек из оксида алюминия методом dip-coating (скорость погружения и извлечения подложки 1 мм/с). После протекания процессов гидролиза и поликонденсации с последующей сушкой при температуре 120°С формировались покрытия ксерогелей, которые далее с целью карботермического синтеза карбида титана подвергались термообработке при пониженном давлении при температуре 1200ºС в течение 2 часов. Результаты РФА полученных покрытий подтверждают образование кубической фазы TiC. По данным СЗМ (рис. 7),

полученные тонкие карбидные плёнки являются наноструктурированными, а перепад высот на площади 25 мкм^2 не превышает 120 нм.

В **разделе 9** представлены данные об изучении процесса создания нанокристаллической TiC-керамики с различной плотностью путём горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС) высокодисперсных стартовых смесей «TiO_2–C», полученных с использованием гетеролигандных комплексов с различным составом координационной сферы. Спекание проводилось при варьировании температуры (1400-1700°C), давления (32,3 – 43,6 МПа (ИПС), 10 – 30 МПа (ГП)) и времени выдержки (5 – 15 мин (ИПС), 30 мин (ГП)). По результатам РФА, карбид титана является основным продуктом, но для некоторых образцов наблюдаются малоинтенсивные рефлексы от оксидов титана. Средний размер кристаллитов для всех материалов не превышает 54±5 нм. Показано, что плотность керамики и прочностные характеристики растут с увеличением температуры. Наиболее плотная нанокристаллическая керамика получена обоими методами консолидации при наибольшем давлении и температуре 1700ºC (4,33 г/см^3 (ИПС), 4,04 г/см^3 (ГП)). При этом повышение давления зачастую приводило к формированию менее плотных образцов. Также установлено, что при применении высокодисперсной смеси «TiO_2–C» с более развитой поверхностью, полученной с использованием более гидролитически активных прекурсоров, процесс реакционного спекания, сопровождающийся карботермическим синтезом карбида титана, интенсифицируется.

В **разделе 10** с использованием растворов гетеролигандных комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ с различным составом координационной сферы и реакционной способностью в присутствии полимерного источника углерода изучен процесс получения функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC с заданным характером распределения высокодисперсной TiC-матрицы в объёме пористых SiC-каркасов при инфильтрации растворов прекурсоров в процессе гидролиза и поликонденсации через их объём. Так, после инициирования процессов гидролиза в растворы комплексов помещались SiC-каркасы с одинаковой пористостью (60%), в результате чего жидкость проникала в их поры до момента достижения определённого значения вязкости. В связи с тем, что скорость гелеобразования данных растворов зависит от состава координационной сферы прекурсоров, время

проникновения растворов в объём каркасов растёт с уменьшением гидролитической активности комплексов. После завершения процесса формирования геля образцы подвергались сушке с образованием в порах материала ксерогеля. Последующая ступенчатая термообработка при пониженном давлении при 600 (30 мин) и 1400°C (120 мин) позволяла осуществить карботермический синтез высокодисперсной TiC-матрицы. Описанные стадии заполнения порового пространства SiC-каркасов повторялись циклически, в результате чего наблюдалось увеличение массы формируемых композитов. В результате было показано, что с увеличением доли хелатных лигандов в координационной сфере используемых комплексов и, соответственно, с уменьшением их реакционной способности при гидролизе увеличивается глубина проникновения их растворов в процессе гелеобразования в объём пористых SiC-каркасов с образованием в результате последующей ступенчатой термообработки градиента распределения высокодисперсной TiC-матрицы от центра образца к поверхности материала. Данная зависимость подтверждена с помощью рентгеновской компьютерной микротомографии полученных функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC (рис. 8).

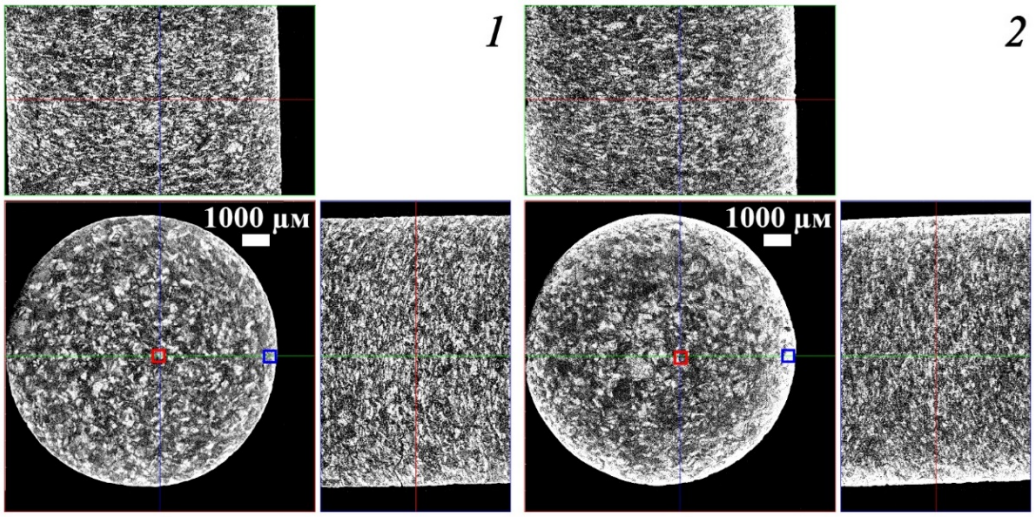

Рис. 8. Рентгеновские плоскостные срезы функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC, полученных с использованием растворов прекурсоров состава $[Ti(OC_4H_9)_{2,05}(O_2C_5H_7)_{1,95}]$ *(1) и* $[Ti(OC_4H_9)_{1,95}(O_2C_5H_7)_{2,05}]$ *(2)* $(n(H_2O)/n(Ti^{4+})=1, n(HCOOH)/n(Ti^{4+})=2)$

Как видно из плоскостных срезов, в случае использования раствора менее гидролитически активных комплексов формируется более заполненный TiC-матрицей композиционный материал (обр. 2). Зависимость глубины проникновения растворов прекурсоров от их реакционной способности также

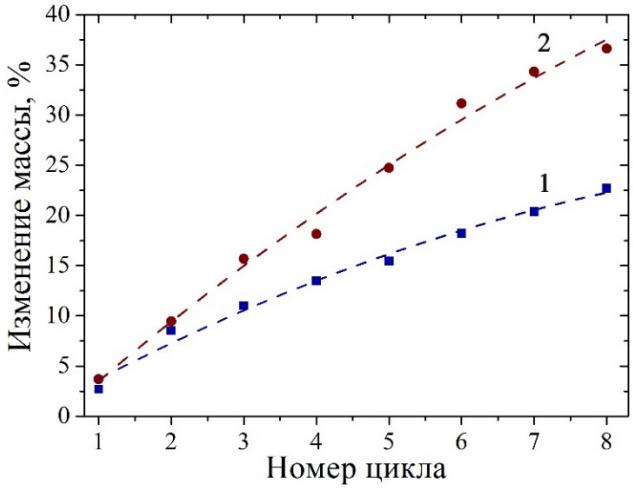

Рис. 9. Прирост массы образцов SiC-керамики за счет введения TiC-матрицы в зависимости количества циклов пропитки и состава прекурсора: $[Ti(OC_4H_9)_{2,05}(O_2C_5H_7)_{1,95}]$ (1) и $[Ti(OC_4H_9)_{1,95}(O_2C_5H_7)_{2,05}]$ (2)

подтверждается различиями в кинетике прироста массы SiC-каркасов (рис. 9) и результатами анализа поровой структуры полученных композиционных материалов в их приповерхностной и центральной областях.

Таким образом, показано, что варьируя состав координационной сферы алкоксоацетилацетонатов титана и, соответственно, управляя их реакционной способностью при взаимодействии с водой, возможно создавать высокотемпературные функционально-градиентные керамоматричные композиционные материалы с требуемой плотностью, структурой, конструкционными и функциональными свойствами, что особенно важно при создании современных материалов в авиа- и ракетостроении.

ВЫВОДЫ

1. Впервые систематически изучено влияние состава координационной сферы алкоксоацетилацетонатов титана и их реакционной способности при гидролизе и поликонденсации на процесс кристаллизации TiO_2 и реакционную способность состава «TiO_2-C» при карботермическом синтезе карбида титана. Это позволило разработать новые подходы к золь-гель синтезу наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана с заданным фазовым составом, дисперсностью и микроструктурой: в виде порошков, тонких плёнок, объёмной керамики и компонентов композиционных материалов.

2. Показано, что фазовый переход «анатаз-рутил» при получении высокодисперсного порошка TiO_2 зависит от концентрации и строения прекурсоров, а также соотношения $n(H_2O)/n(Ti^{4+})$ при гидролизе. Выявлено, что разбавление раствора прекурсора на стадии его гидролиза при фиксации

прочих параметров процесса приводит к снижению температуры фазового превращения анатаза в рутил на ~100° при термообработке соответствующих ксерогелей.

3. Исследован процесс кристаллизации тонких наноструктурированных плёнок диоксида титана. Установлено, что повышение вязкости раствора прекурсоров приводит к увеличению размера кристаллитов (*L)* фазы анатаза. Так, при термообработке образцов при 500°С для пленок TiO_2, нанесенных из растворов с динамической вязкостью 7,5 сП, *L* составляет 9 нм, а в случае вязкости 12 сП – 24 нм. Для двухслойных плёнок отмечено появление фазы рутила при температуре на 300°С ниже, чем для однослойных плёнок.

4. Показана существенная зависимость между чувствительностью тонкопленочного газового сенсора на кислород и дисперсностью, и фазовым составом нанокристаллических пленок TiO_2. При этом наблюдалось снижение отклика R_{O2}/R_{Ar} на 15 % O_2 при рабочей температуре 350°С более чем в 9,5 раз (с 19,3 до 2,0) при увеличении температуры термообработки с 500 до 800°С.

5. Показана зависимость от структуры прекурсоров реакционной способности и микроструктуры высокодисперсных составов «TiO_2-С», полученных в результате гидролиза алкоксоацетилацетонатов титана в присутствии полимерного источника углерода и последующей термической обработки при пониженном давлении. Уменьшение содержания $C_5H_7O_2$-лигандов в координационной сфере прекурсоров и, соответственно, увеличение скорости их поликонденсации в ходе гидролиза приводит к формированию смесей «TiO_2–С» с более развитой поверхностью.

6. Разработан новый метод получения пористой нанокристаллической TiC-керамики в результате реакционного спекания методами искрового плазменного спекания и горячего прессования при относительно низких температурах (1500-1700°С) высокодисперсных систем «TiO_2–С», полученных золь-гель методом. Установлено, что размер кристаллитов TiC для всех полученных материалов не превышает 54 нм. Фазовый состав и плотность керамики существенно зависит как от параметров компактирования (температуры, давления), так и от химической активности систем «TiO_2–С».

7. Изучен процесс получения функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC при золь-гель синтезе в объёме порового пространства SiC-каркасов высокодисперсной TiC-матрицы. Показано, что

путем изменения состава координационной сферы прекурсоров возможно влиять на характер распределения матрицы TiC в объеме SiC-каркаса.

Публикации, отражающие основное содержание работы

Публикации в ведущих периодических изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ:

1. Симоненко Е.П. Синтез нанокристаллического карбида кремния с использованием золь–гель метода / Симоненко Е.П., Симоненко Н. П., Дербенев А. В., **Николаев В. А.**, Гращенков Д. В., Севастьянов В. Г., Каблов Е. Н., Кузнецов Н. Т. // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т. 58. – № 10. – С.1143–1151.
2. Симоненко Н. П. Влияние состава комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ и условий их гидролиза на процесс золь–гель синтеза диоксида титана / Симоненко Н. П., **Николаев В. А.**, Симоненко Е. П., Севастьянов В. Г., Кузнецов Н. Т. // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 61. – № 8. – С. 975–986.
3. Симоненко Н.П. Получение тонких наноструктурированных пленок диоксида титана с применением золь–гель технологии / Симоненко Н. П., **Николаев В. А.**, Симоненко Е. П., Генералова Н. Б., Севастьянов В. Г., Кузнецов Н. Т. // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 61. – № 12. – С. 1566–1572.
4. Sevastyanov V. G. Sol-gel made titanium dioxide nanostructured thin films as gas-sensing materials for the detection of oxygen / Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Mokrushin A. S., **Nikolaev V. A.**, Kuznetsov N. T. // Mendeleev Commun. – 2018. – No.28. – P.164–166

Тезисы докладов:

1. **Николаев В.А.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Исследование процесса гелеобразования при золь-гель синтезе нанокристаллического оксида титана // Сборник трудов III Конференции молодых учёных по общей и неорганической химии, 16 – 18 апреля 2013 года, г. Москва, с. 90
2. **Николаев В.А.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Исследование процесса гелеобразования при золь-гель синтезе нанокристаллического оксида титана // III Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии, 16 – 18 апреля 2013 года, г. Москва, с.90
3. **Николаев В.А.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Исследование процесса гидролиза $[Ti(C_4H_9)_{4-x}(C_5H_7O_2)_x]$ при

золь-гель синтезе нанокристаллического оксида титана // VIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», 7-11 октября 2013 год, с. 147.

4. **Николаев В.А.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Факторы, влияющие на кинетику гелеобразования при золь-гель синтезе диоксида титана // Сборник трудов IV Конференции молодых учёных по общей и неорганической химии, 15-18 апреля 2014, Москва, с. 100

5. Никитина А.В., **Николаев В.А.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Суриков П.В., Шембель Н.Л., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Получение пористой нанокристаллической керамики на основе карбида титана // Сборник трудов IV Конференции молодых учёных по общей и неорганической химии, 15-18 апреля 2014, Москва, с. 98

6. **Николаев В.А.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Изучение процесса кристаллизации при золь-гель синтезе диоксида титана // Труды VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», 24 - 27 июня 2014, Иваново, Россия, с. 147-148

7. **Николаев В.А.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Факторы, влияющие на процесс гелеобразования при золь-гель синтезе нанокристаллического карбида титана // Сборник трудов Третьей международной конференции стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014», 8-12 сентября 2014, Суздаль, с. 166-167

8. Сахаров К.А., **Николаев В.А.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Золь-гель синтез диоксида титана на поверхности частиц цирконата лантана // Сборник трудов Третьей международной конференции стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014», 8-12 сентября 2014, Суздаль, с. 92-93

9. **Николаев В.А.**, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов Получение тонких плёнок оксида титана с применением золь-гель технологии // Тезисы докладов V Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, 14-17 апреля 2015, Москва, с.148-149,

10. **Николаев В.А.**, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов Влияние состава координационной сферы комплексов

[$Ti(C_5H_7O_2)_x(C_4H_9O)_{4-x}$] на процесс их гидролиза в присутствии полимера // Сборник тезисов XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» 29 июня - 03 июля 2015, Иваново, Россия, с. 244,

11. **Николаев В.А.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Влияние условий гидролиза прекурсоров на свойства получаемой высокодисперсной смеси «TiO_2-C» // Сборник трудов Всероссийской молодёжной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов», 26-27 ноября 2015, Москва, с. 239.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своему руководителю чл.-корр. РАН В.Г. Севастьянову за руководство, большую помощь в обсуждении результатов и постоянное внимание, к.х.н. Н.П. Симоненко за неоценимую помощь в проведение исследований, д.х.н. Е.П. Симоненко за важные замечания и наставления в ходе выполнения работы , акад. Е.Н. Каблову и к.т.н. Д.В. Гращенкову, чл.-корр. РАН В.А. Авраменко, к.х.н. Е.К. Папынову и О.О. Шичалину за помощь в проведении исследований, своим коллегам к.х.н. В.С. Попову, А.В. Дербеневу, К.А. Сахарову, А.С. Мокрушину и Ф.Ю. Горобцову за помощь на различных этапах исследования и всестороннюю поддержку.