

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Николаев Виталий Александрович

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

02.00.01-Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
Чл.-корр. РАН, д.х.н., проф.
Севастьянов Владимир Георгиевич

Москва – 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Свойства наноматериалов.....	12
1.2. Методы получения наноматериалов	13
1.3. Свойства диоксида титана и области его применения.....	17
1.4. Методы синтеза диоксида титана.....	21
1.5. Статистический анализ литературы по золь-гель синтезу диоксида титана	33
1.6. Значение реологических свойств растворов прекурсоров при золь-гель синтезе диоксида титана	38
1.7. Свойства карбида титана и области его применения	42
1.8. Статистический анализ литературы по синтезу карбида титана.....	45
1.9. Методы синтеза карбида титана.....	50
1.10. Методы получения тонких плёнок карбида титана.....	60
1.11. Методы получения керамики и композиционных материалов на основе карбида титана.....	64
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	72
2.1. Используемое оборудование	72
2.2. Используемые реактивы	73
2.3. Изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов титана с различной реакционной способностью при гидролизе	73
2.4. Изучение процесса кристаллизации диоксида титана.....	80
2.5. Получение тонких плёнок TiO_2	87
2.6. Изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов титана с различной реакционной способностью при гидролизе в присутствии полимерного источника углерода	99

2.7. Изучение процесса карботермического синтеза нанокристаллического карбида титана.....	108
2.8. Получение тонких плёнок TiC.....	119
2.9. Реакционное спекание высокодисперсных смесей «TiO ₂ -C» с образованием нанокристаллической TiC-керамики.....	121
2.10. Получение функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC	127
ВЫВОДЫ.....	134
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	136

ВВЕДЕНИЕ

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

TiO₂ 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 «TiO₂-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 «TiO₂-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 $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x]$ 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 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 твердых 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 $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x]$. Формирование наноструктурированных пленок TiO_2 и TiC производилось методом dip-coating. Изготовление керамических материалов проводилось с использованием методик горячего прессования и искрового плазменного спекания¹. Изучение процессов гидролиза 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°C в токе воздуха и аргона. Фазовый состав порошков, пленок и объемных материалов исследовался с применением рентгенофазового анализа² и КР-спектроскопии. Микроструктура продуктов изучалась с применением атомно-силовой, растровой² и просвечивающей электронной микроскопии. Удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам определялись по данным низкотемпературной сорбции азота и ртутной порометрии¹. Изучение

¹ Институт химии ДВО РАН, Дальневосточный федеральный университет

² ЦКП ИОНХ РАН

объемной микроструктуры материалов осуществлялось с применением рентгеновской компьютерной микротомографии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты изучения кинетики гидролиза гетеролигандных комплексов $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x]$ (в том числе в присутствии фенолформальдегидной смолы) с последующей поликонденсацией в зависимости от состава координационной сферы;
2. Результаты изучения влияния состава комплексов $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x]$ 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 « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ », а также на процесс кристаллизации нанокристаллического карбида титана;
5. Новый метод получения пористой наноструктурированной TiC -керамики путем реакционного спекания полученного золь-гель методом высокодисперсного состава « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ » 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 $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x]$, изучению их реакционной способности при гидролизе и поликонденсации. Автором были получены ксерогели и высокодисперсные смеси « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ », изучен процесс кристаллизации диоксида и карбида титана в виде высокодисперсных порошков и тонких наноструктурированных плёнок. Были проведены исследования по циклической инфльтрации пористых SiC-каркасов растворами прекурсоров с различным составом координационной сферы при получении функционально-градиентных композиционных материалов TiC/SiC. 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. Дербеневым (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 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 молодежной 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, методической главы, пяти экспериментальных глав, заключения и списка литературы (243).

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Свойства наноматериалов

Почти 60 лет прошло с речи Ричарда Фейнмана «Там, внизу, полно места!» в 1959 г, где он одним из первых в современных аспектах науки говорит о возможности создания новых функциональных материалов путём их сборки из атомов, молекул и их групп [1]. В 1974 году Норио Танигучи предложил термин *нанотехнологии* [2], который к настоящему времени прочно вошёл в научную сферу. Рост интереса к этой тематике обусловлен наличием свойств, которые наблюдаются для материалов, состоящих из частиц и кристаллитов в диапазоне размеров до 100 нм. Так, для наночастиц почти весь их объём можно рассматривать как приповерхностный слой. То есть, они обладают высокой поверхностной энергией, а, следовательно, более реакционноспособны, чем частицы большего размера. Благодаря этому свойству наноматериалы активно применяются при производстве высокоплотной керамики и получении тонких наноструктурированных плёнок. С уменьшением размера частиц также наблюдается увеличение площади границ раздела, результатом чего является значительное повышение микротвердости. Наличие больших поверхностных сил в наноматериалах по сравнению с традиционными материалами, а также возможность переноса атомов по поверхности и по границе раздела зачастую приводит к самоорганизации различных кластерных структур на подложке, что применяется для создания наноструктурированных объектов для электроники и оптики. Также возможно проявление квантовых эффектов, таких как изменение электропроводимости в области размеров частиц менее 10 нм, появление особенностей при рассеивании и поглощении света.

Благодаря всем этим явлениям к наноматериалам проявляется высокий интерес со стороны высокотехнологичных отраслей промышленности. Углеродные наноматериалы находят своё применение в жидких

электролитных системах для суперконденсаторов и газовых сенсоров [3–5]. При разработке литий-ионных аккумуляторов наряду с углеродными наноматериалами применяются нанотрубки и нановолокна из диоксида титана, диоксида марганца, кремния и пентаоксида ванадия, наночастиц LiFePO_4 , нанодоменных структур, мезопористого LiCoO_2 [6–9]. Обсуждаются вопросы, связанные с биомедицинским применением наноматериалов. Так, неорганические наночастицы, углеродные нанотрубки, липосомы, белки и пептидные наночастицы могут выступать в качестве новых систем доставки ДНК и РНК для генной терапии [10], участвовать в направленной доставке лекарственных препаратов, для диагностических и терапевтических целей *in vivo* [11].

Как мы видим, получение материалов в нанокристаллическом и наноразмерном состоянии делает возможным их применение в большем спектре областей. При этом для получения нанокристаллических материалов с заданными функциональными свойствами необходимо контролировать процесс их синтеза. Таким образом, данная работа направлена на изучение взаимосвязи состава координационной сферы гетеролигандных комплексов $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x]$, их реакционной способности при гидролизе и поликонденсации в ходе золь-гель синтеза диоксида и карбида титана, а также их свойств.

1.2. Методы получения наноматериалов

В основе получения наноматериалов лежит два основных подхода – это диспергирование («top – down») и конденсация («bottom – up»). В связи с этим основные методы получения наноматериалов можно классифицировать следующим образом [12–15]. К методам диспергирования можно отнести механическое дробление, диспергирование макроскопических частиц в растворах, механохимический синтез, метод разложения.

Конденсационные подходы включают в себя растворные методы, методы термического восстановления, метод сжигания и конденсацию из газовой фазы. Так, растворные методы можно разделить на методы, основанные на различных вариантах смешения исходных компонентов:

1. Золь-гель метод,
2. Метод химического соосаждения,
3. Гидротермальный метод,
4. Метод замены растворителя,
5. Метод комплексонатной гомогенизации,
6. Синтез под действием микроволнового излучения,
7. Метод быстрого термического разложения прекурсоров в растворе (RTDS);

и методы, включающие удаление растворителя:

1. Распылительная сушка,
2. Метод быстрого расширения сверхкритических флюидных растворов (RESS),
3. Криохимический метод.

Методы термического восстановления включают в себя карботермию и металлотермию.

К методам сжигания относятся глицин-нитратный метод, метод Печини, пиролиз полимерно-солевых плёнок, целлюлозная технология и гликоль-цитратный метод.

Конденсацию из газовой фазы можно подразделить на химическую и физическую. Химическая конденсация сопровождается разложением или образованием химических соединений и проходит при химическом газофазном осаждении (CVD), плазмохимическом осаждении, гидролизе в пламени, при импульсном лазерном испарении. Методы физической конденсации не сопровождаются химическими превращениями объектов нанесения. К ним относятся методы молекулярных пучков, криоконденсация,

электровзрыв металлических проволок, аэрозольное и физическое осаждение из газовой фазы (PVD). В последнее время популярность набирает атомно-слоевое осаждение, которое позволяет формировать тонкие плёнки практически на атомарном уровне слой за слоем [16].

Для решения ряда технологических задач необходимы универсальные подходы, позволяющие получать порошки и тонкие плёнки, а также проводить заполнение пористых каркасов с образованием композиционных материалов. Они должны обеспечивать возможность допирования и модифицирования конечного продукта с целью придания ему полезных свойств. Перечисленными свойствами обладает золь-гель метод. Словосочетание «золь-гель» стали применять только в конце 80-х гг. для описания материалов, формируемых в результате гелеобразования (перехода золя в гель), а также процессов, лежащих в основе этого явления [17]. Золь – это коллоидная дисперсия твердых частиц в жидкости [18]. В современной литературе встречается подразделение на так называемые коллоидные и полимерные золи. При этом к первым (золям из макрочастиц) принято относить такие золи, в которых твердая дисперсная фаза образована частицами, а к полимерным – золи, сформированные на основе разветвленных макромолекул. Гель состоит из непрерывных твердой и жидкой фаз, которые имеют коллоидные размеры (от 1 до 1000 нм). Эти фазы являются непрерывными взаимопроникающими системами [18]. Около точки гелеобразования (рис. 1) случайно расположенные соседние кластеры (состоящие из полимеров или агрегатов частиц) соединяются вместе, образуя единую структурную сетку.

После прохождения точки гелеобразования золь теряет подвижность и преобразуется в так называемый «мокрый гель». Далее происходит его старение, в процессе которого обычно наблюдается усадка, включающая деформацию сетки геля и удаление жидкости из пор. Высушенный гель называют ксерогелем, который часто уменьшается в объеме в 5-10 раз по сравнению с объемом мокрого геля. Существуют специальные приемы,

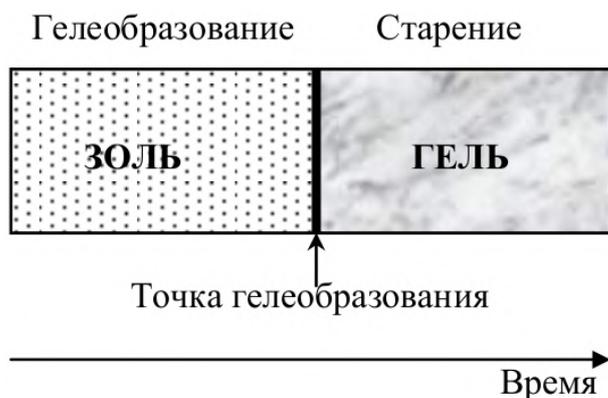


Рис. 1 Схема перехода золя в гель через точку гелеобразования [18]

которые позволяют высушить мокрый гель без разрушения его структуры. Например, современным методом получения аэрогелей (аэрогель – это ксерогель, в котором сохранился скелет мокрого геля, а поры взамен удаленной жидкой фазы заполнены воздухом) является сверхкритическая сушка. Для этого мокрый гель помещается в автоклав и сушится в сверхкритических условиях (при высоком давлении и более низкой температуре, чем необходимо для сушки при атмосферном давлении), при которых устраняется действие капиллярных сил, препятствующих удалению жидкости из пор. После высушивания ксерогели и аэрогели подвергают термообработке, в процессе которой формируется стеклообразный или керамический материал. Во время термообработки происходит множество сложных физических и химических процессов, связанных с деструкцией органических фрагментов, встроенных в неорганическую сетку геля, удалением растворителей, летучих продуктов и химически связанной воды. Происходит перестройка структуры неорганического полимера – идет процесс спекания, а в ряде случаев и кристаллизация [18].

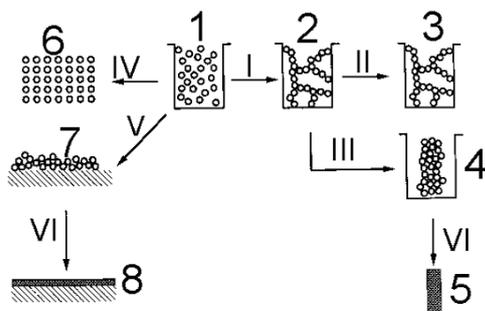


Рис. 2 Принципиальная схема получения различных материалов, покрытий и порошков методами золь-гель-технологии [18]

Все основные процессы, протекающие во время золь-гель перехода, и продукты, которые можно получить золь-гель синтезом, изображены на схеме (рис. 2). На рисунке обозначены: I – созревание золя и гелеобразование: золь (1) → гель (2); II – сушка в сверхкритических условиях или промывание геля в растворителях:

гель (2) → аэрогель (3); III – сушка в обычных условиях: гель (2) → ксерогель (4); IV – осаждение наночастиц: золь (1) → порошок (6); V – нанесение золя на подложки → золь (1) – пленка ксерогеля (7); VI – термообработка: ксерогель (4) или пленка ксерогеля (7) → монолитные стекло и керамика (5) или пленки и покрытия (8).

Данным методом возможно формирование высокодисперсных смесей «оксид металла – углерод» с заданным содержанием и равномерным распределением компонентов для синтеза наноразмерных карбидов металлов. То есть, на этапе получения прекурсоров возможно прогнозировать необходимые полезные свойства конечных продуктов. Отмечается, что золь-гель метод является эффективным при синтезе наноматериалов, например карбидов и нитридов металлов [19].

При этом в качестве перспективного типа прекурсоров следует отметить гетеролигандные комплексы класса алкоксоацетилацетонатов металлов, состав координационной сферы которых определяет их реакционную способность и кинетику процессов гидролиза и поликонденсации [20, 21]. Их использование совместно с полимерным источником углерода даёт возможность формировать высокодисперсную смесь « $MO_x - C$ » с максимально равномерным распределением компонентов [22–24]. Данный подход позволяет существенно снизить температуру синтеза тугоплавких карбидов [25–27].

1.3. Свойства диоксида титана и области его применения

Диоксид титана благодаря комплексу своих полезных свойств, таких как химическая стабильность, биосовместимость, полезные оптические и электрические характеристики, является востребованным и хорошо изученным веществом [28–32]. TiO_2 встречается в виде трёх полиморфных модификаций: анатаз (тетрагональная решетка, $I4_1/amd$), рутил

(тетрагональная решетка, $P4_2/mnm$) и брукит (ромбическая решетка, $Pbca$) (Табл.1).

Таблица 1. Основные физические свойства диоксида титана [33–35]

Свойство	Анализ	Брукит	Рутил
Кристаллическая структура	Тетрагональная	Ромбическая	Тетрагональная
Атомов в элементарной ячейке	4	8	3
Пространственная группа	$I4_1/amd$	$Pbca$	$P4_2/mnm$
Постоянные кристаллической решетки, Å	$a = 3,785$ $c = 9,514$	$a = 5,447$ $b = 9,184$ $c = 5,145$	$a = 4,594$ $c = 3,9589$
Объем элементарной ячейки, Å ³	136,3	357,63	62,4
Плотность, г/см ³	3,894	4,100	4,250
Теоретическая ширина запрещенной зоны, эВ	3,60	3,30	3,39
Экспериментальная ширина запрещенной зоны, эВ	3,21	3,13	3,0
Показатель преломления	2,54	2,58	2,79
Твердость по Моссу	5,5 – 6	5,5 – 6	6 – 6,5
Модуль упругости, ГПа	183		206
Растворимость в HF	Растворим	Растворим	Нерастворим
Растворимость в H ₂ O	Нерастворим	Нерастворим	Нерастворим
Температура плавления, °C			1850
Температура кипения, °C			2500

Наиболее термодинамически стабильной фазой является рутил, в то время как анатаз и брукит метастабильны и переходят в рутил при температуре порядка 400°C [36]. Также известно, что ширина запрещенной зоны для анатаза, брукита и рутила по расчетам составляет 3,60, 3,30 и 3,39 eV, соответственно [33]. С повышением температуры происходит фазовый переход анатаз-рутил, что ограничивает применение диоксида титана при высоких температурах. Поэтому ряд научных групп занимается проблемой повышения температуры фазового перехода анатаз-рутил. Существуют разные подходы, объясняющие возможность образования термодинамически метастабильных модификаций при высоких температурах [37]. Один основан

на предположении, что ключевую роль в стабилизации метастабильных фаз диоксида титана играет размерный фактор (величина избыточной поверхностной энергии). По литературным данным, анатаз обладает большей термодинамической стабильностью по сравнению с рутилом, когда размер частиц TiO_2 не превышает 35 нм [37]. В основе другой модели лежит предположение о стабилизации термодинамически метастабильных модификаций TiO_2 за счет ионов (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-), присутствующих в среде, в которой проводится синтез диоксида титана [38]. При этом основное влияние вносит размер пор. Встречается допирование диоксида титана оксидом лантана, оксидом и хлоридами железа и другими оксидами и солями [39, 40]. Также наблюдается увеличение температуры фазового перехода анатаз-рутил при получении диоксида титана из растворов со значением pH среды на уровне 8-9 [41]. При использовании диоксида титана в качестве подзатворного диэлектрика необходимо чтобы сохранялась аморфная фаза и не происходил переход в анатаз до 1000°C . В этом случае применяют атомно-слоевое осаждение и допируют оксидом алюминия [42]. Более детально и подробно вопрос фазовых переходов для диоксида титана обсуждается в обзоре [34].

Диоксид титана практически не поглощает свет в видимой области спектра, а лишь преломляет его или передает. Его используют при производстве красок, косметики и в пищевой промышленности. Для этого больше подходит диоксид титана со структурой рутила, которая более стабильная и лучше рассеивает свет. TiO_2 в форме брукита находит широкое применение в электрохимических электродах, конденсаторах и солнечных батареях [28]. Кристаллическая модификация анатаза наиболее активно применяется в качестве фотокатализатора, в частности для очистки воды и воздуха, в медицине – для борьбы с опухолевыми заболеваниями. Диоксид титана в фазе анатаза проявляет высокую сенсорную активность на кислород, что делает его востребованным при производстве лямбда-зондов в автомобильной промышленности.

С конца 1960-х годов и по настоящее время проводится активное изучение фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии с использованием диоксида титана [43, 44]. Основные работы, в том числе и обзоры, Akira Fujishima и его коллег посвящены вопросам применения диоксида титана для фотокатализа [45–49], получения супергидрофобных и супергидрофильных материалов на основе диоксида титана, формированию самоочищающихся покрытий, олеофобных материалов, получению покрытий на основе диоксида титана с особыми свойствами, такими как антибактериальные, антикоррозионные, антизапотевающие [50].

Большое внимание уделяют очистке окружающей среды с использованием диоксида титана. В работе [51] рассматривали вопросы очистки воздуха и воды, модифицирования диоксида титана, возможного его применения в безртутных УФ-источниках. Во многих публикациях проводится непосредственная оценка фотокаталитического окисления органических соединений с использованием диоксида титана как со структурой анатаза, так и рутила в микро- и наносостоянии. Также применяется дополнительное ультразвуковое воздействие с целью активизации каталитического действия диоксида титана. Фотокаталитические свойства TiO_2 изучали с применением азофуксина, метиленового синего, метиленового оранжевого, родамина Б, конго красного [52–54]. В работах [53, 54] проводили фотокаталитическое окисление паратион-метила. Его концентрация составляла 50 мг/л, диоксида титана – 1 г/л, частота ультразвука 40 кГц. Так, для структуры анатаза наибольшая активность наблюдается при размере частиц 30-50 нм, а для рутила – 130-150 нм.

Благодаря своим свойствам диоксид титана также активно применяется как компонент солнечных элементов на органических красителях [55–57] и с использованием веществ со структурой перовскита [58–62]. Перспективно применение диоксида титана, допированного оксидами олова, хрома, ниобия, вольфрама и молебдена, в качестве прозрачного полупроводника n- и p-типа

при производстве солнечных батарей, гибких и электрохромных дисплеев, при гетеропереходе для прозрачной электроники [63]. Диоксид титана также востребован при производстве сенсоров для контроля различных газов, таких как кислород [64], водород [65, 66], диоксид азота [67], а также ацетальдегид [68] в смеси с другими веществами (формальдегидом, пропанолом, аммиаком). Кроме этого, тонкие плёнки диоксида титана и диоксида кремния, допированные церием, могут применяться как компонент датчика, определяющего относительную влажность в диапазоне от 15 до 93% при температуре 25°C [69]. Диоксид титана считается перспективным альтернативным анодным материалом для литий-ионных батарей [6, 9].

Из анализа публикаций за последнее время видно, что диоксид титана имеет основное применение в виде тонких плёнок. Именно в тонких плёнках активнее реализуются свойства диоксида титана, необходимые для фотокатализа, сенсорики, солнечной энергетики, самоочищающихся покрытий.

1.4. Методы синтеза диоксида титана

Диоксид титана является востребованным материалом с уникальными свойствами, поэтому существует большое количество методов его синтеза.

При электрохимическом анодировании высокочистой титановой фольги во фторсодержащем этиленгликоле была получена самоорганизованная мембрана из нанотрубок диоксида титана [70] с высоким соотношением длины к диаметру (порядка 1500). Анодирование проходило при комнатной температуре, платиновая фольга выступала в роли контурного электрода, постоянный потенциал составлял 60 В. Необходимая толщина мембраны достигалась за счет изменения времени (мембрана толщиной 135 мкм формировалась за 60 часов). Чтобы получить свободную мембрану без подложки, титановую фольгу после анодирования помещали в метанол, который испарялся, что способствовало отделению сформированного слоя

нанотрубок диоксида титана от подложки. Так диаметр пор, толщина стенок и длина нанотрубок TiO_2 составили 90 нм, 15 нм и 135 мкм, соответственно.

Аэро-золь-гель методом были синтезированы мезопористые наночастицы диоксида титана [71]. Для этого были приготовлены отдельно растворы хлорида натрия (количество NaCl варьировалось) в дистиллированной воде (90 мл) и тетрабутоксид титана (17,15 мл) в этаноле (72,85 мл). Затем эти растворы были объединены и подвергнуты действию ультразвука в течение 1 часа. Далее совместный прекурсор был переведен в состояние аэрозоля, который вначале высушивался при температуре 25°C , а потом при 500°C формировались наноструктурированные частицы $\text{TiO}_2\text{-NaCl}$, где хлорид натрия выступал в качестве темплата. Полученные композиционные наночастицы $\text{TiO}_2\text{-NaCl}$, собранные в мембранном фильтре с размером пор 200 нм, промывали деионизированной водой с использованием центрифуги (3600 об/мин в течение 10 минут). Процесс очистки повторяли дважды, чтобы обеспечить полное удаление NaCl . Так, при $n(\text{TiO}_2):n(\text{NaCl})=1:1$ и $1:5$ удельная площадь поверхности составляла 286 и 184 $\text{m}^2/\text{г}$, а средний размер пор 1,9 и 4,8 нм, соответственно.

Высокочистый наноразмерный диоксид титана в виде порошка и тонкой плёнки был синтезирован золь-гель методом [72]. Тетрабутоксититан (1 ммоль) и пропионовая кислота (1 ммоль) перемешивались в течение 3 часов при температуре 25°C . Затем часть раствора применяли для получения диоксида титана в виде порошка. Термообработка в течение 1 часа при 450°C привела к образованию TiO_2 со структурой анатаза, средний размер кристаллитов составил 17 нм, а частиц – от 5 до 33 мкм. Вторую часть раствора использовали для нанесения на подложки ИТО (25x25 мм) методом spin-coating (время 60 с, скорость вращения 2000 об/мин). Подложку с нанесенным слоем подвергали термообработке на воздухе в течение 2 часов при температуре 450°C . Толщина покрытия составляет $72,33 \pm 20$ нм, а средний размер кристаллитов находится на уровне 11 нм.

Мезопористые игольчатые наночастицы TiO_2 с кристаллической структурой рутила [73] были синтезированы с использованием обратной микроэмульсии и золь-гель метода при комнатной температуре. Обратный микроэмульсионный раствор был получен с использованием циклогексана (156 г) в качестве масляной фазы, Triton X-100 [полиоксиэтилен (10) октилфениловый эфир] (66 г) в качестве поверхностно-активного вещества, н-гексанола (33 г) в качестве вторичного поверхностно-активного вещества и водной фазы (40 мл), а также добавлялась соляная кислота (5 мл, 37%). Микроэмульсия перемешивалась в течение 10 минут при 25°C до образования оптически прозрачной обратной микроэмульсии. Затем медленно при активном перешивании добавлялся изопропоксид титана, происходил его частичный гидролиз и конденсация в каплях воды. Совместный раствор перемешивали в течение 24 часов, центрифугировали, тщательно промывали этанолом, ацетоном и деионизированной водой, а затем высушивали (110°C , 12 часов). По данным ПЭМ, диаметр синтезированных частиц находился на уровне 20-25 нм, а длина превышала 100 нм. По результатам низкотемпературной адсорбции азота, удельная площадь поверхности составила $135 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер пор – 10 нм.

Наряду с порошками и тонкими плёнками диоксид титана также применяется в виде одномерных структур [74]. Гидротермальным методом (180°C , 48 часов) были получены наностержни, игольчатые и гладкие микросферы диоксида титана [75]. При взаимодействии TiCl_4 и воды образовывались наностержни TiO_2 с кристаллической структурой рутила с диаметром порядка 60 нм и длиной 500-800 нм. При добавлении FeCl_3 происходило образование игольчатых микросфер диаметром 1-2 мкм. Гладкие микросферы формировались только в присутствии поверхностно-активного вещества Span-80 и их размер увеличивался до 5-7 мкм. На рентгенограммах обоих типов микросфер основные рефлексы принадлежат диоксиду титана со структурой рутила, но также присутствуют фазы анатаза и брукита.

Кристаллических фаз, содержащих железо на рентгенограммах нет. Авторы предполагают, что это связано с его низкой концентрацией.

Применение золь-гель метода позволило получить непрерывные волокна диоксида титана [76] толщиной около 30 мкм и длиной несколько метров. Предварительно готовился раствор тетрабутоксититана в этаноле (молярное соотношение 1:3). Этот раствор медленно по каплям вносился в раствор соляной кислоты (6 моль/л) в воде и абсолютном этаноле. После перемешивания в течение 2 часов следовал нагрев до 110-140°C на масляной бане. Из полученного золя вытягивались волокна при продувании азота. Кристаллизация волокон диоксида титана проводилась при температуре 500°C в течение 1,5 часов. Наилучшее образование волокон наблюдалось для золя с соотношением $n(\text{TiO}_2):n(\text{H}_2\text{O}) \leq 2$. Непрерывные волокна состояли из диоксида титана с кристаллической решеткой анатаза и рутила, имели слоистую структуру, средний размер частиц по результатам СЭМ составлял порядка 30 нм, а упаковка частиц на поверхности была плотнее, чем в объеме.

С целью повышения фотокаталитической активности TiO_2 проводилось его допирование оловом [77]. Источником титана выступал тетрабутоксититан, а олова – 2-этилгексаноат олова(II), растворителем служил изопропанол, муравьиная кислота играла роль ингибитора процесса гидролиза. После смешивания образцы нагревали до 400°C в течение 2 часов. При данной термообработке чистый диоксид титана, без добавления олова, кристаллизовался с образованием смеси кристаллических фаз анатаза и брукита. Авторы утверждали, что присутствие олова повышало фотокаталитическую активность материала за счет уменьшения количества кристаллической фазы брукита.

Нанопорошки диоксида титана были получены с использованием гидротермального метода и метода осаждения при комнатной температуре [78]. При гидротермическом методе по каплям добавляли раствор изопропоксида титана в этаноле к концентрированной соляной кислоте, а

затем разбавляли водой. Это сопровождалось интенсивным перемешиванием в течение 30 минут. Далее смесь помещали в автоклав, герметизировали и подвергали нагреву до 100 и 120°C в течение 24 часов. Так, по результатам рентгенофазового анализа, диоксид титана был получен в виде смеси кристаллических фаз анатаза и брукита (100°C, 24 часа) и чистой фазы анатаза (120°C, 24 часа), для которого средний размер частиц составил 6,2 нм (по результатам ПЭМ). При методе осаждения раствор тетрабутоксититана в этаноле по каплям при перемешивании добавляли в смесь мочевины с соляной кислотой при температуре 0°C. После 4 часов интенсивного перемешивания смесь оставляли на 2 недели при 25°C. В результате формировался диоксид титана со структурой рутила, средний размер частиц для него составил 9,2 нм по данным ПЭМ. Методом БЭТ показали, что чистый TiO₂ со структурой анатаза имел удельную площадь поверхности 140,74 м²/г, объем пор 0,237 см³/г и диаметр пор 183,3 нм, тогда как для TiO₂ со структурой рутила наблюдалось уменьшение этих параметров до 60,621 м²/г, 0,122 см³/г и 146,7 нм, соответственно.

Допирование диоксида титана азотом и углеродом проводилось в работе [79]. Для этого осуществляли окисление карбида титана (0,7 г) в 5 М водном растворе азотной кислоты (8 мл) при температуре 70°C в течение 1 часа. После реакции желтоватый осадок собирали, промывали этанолом и деионизированной водой, сушили при температуре 70°C в течение 8 часов, затем нагревали до 200°C на воздухе в течение 30 минут. Так, на начальном этапе формировались сферические частицы TiO₂ с кристаллической решёткой анатаза, рост которых проходил до определенного размера (около 150 нм), далее осуществлялась агрегация с образованием пористых, нерегулярных структур. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия подтвердила, что диоксид титана содержит атомы азота и углерода с множественными связями.

Плѐнки диоксида титана были получены методом неводного электроосаждения [80]. Источником титана выступал n-гидрат ортотитановой кислоты ($Ti(OH)_4 \cdot nH_2O$), получаемый в результате осаждения тетрахлорида титана при взаимодействии с пропиленкарбонатом. Далее подготавливался гальванический раствор, состоящий из источника титана, фонового электролита (тетраметиламмоний хлорид) и органических растворителей (ДМФА и этанол). Подложкой выступало стекло (10x30 мм) с нанесѐнным методом распыления слоем титана (толщиной 20 нм) и платины (толщиной 100 нм). Пластина из титана являлась противоэлектродом и электродом сравнения. Плѐнки осаждались с контролируемым потенциалом при -1,8 В в течение

1 минуты. Затем проводился отжиг электроосажденных образцов в муфельной печи (600°C, 1 час). Таким образом, были получены плѐнки диоксида титана со структурой анатаза, их толщина составила порядка 350 нм.

Порошок диоксида титана со структурой рутила [81] был получен при нагреве коммерческого порошка Degussa P25. Исходный порошок представлял собой смесь кристаллических фаз TiO_2 – анатаза и рутила. Данный порошок подвергался нагреву при температурах 300, 500 и 700°C в атмосфере водорода в течение 2 часов при атмосферном давлении. Переход диоксида титана из кристаллической решѐтки анатаза в рутил наблюдался только при нагреве до 700°C. При этой температуре уменьшалась удельная площадь поверхности с 55 до 16 м²/г, а средний размер кристаллитов составил 52 нм.

В работе [9] изучалось влияние условий гидротермального синтеза на морфологию получаемого диоксида титана. Так, в водный раствор гидроксида натрия (60 мл, 0,2 М), содержащего 0,05 масс. % пероксида водорода, по каплям при перемешивании добавлялся тетрабутоксититан (1 мл). Затем образовавшийся раствор помещался в автоклав, и проводилась термообработка при температуре 180°C с выдержкой в течение 2 – 24 часов.

Затем белый продукт промывали в соляной кислоте, деионизированной воде и ацетоне чтобы очистить от присутствия катионов натрия. Далее следовала сушка (70°C, 24 часа) и кристаллизация (400°C, 1 час). Полученные частицы имели сферическое строение. При этом сферы, по результатам СЭМ и ПЭМ, состояли из различных нанообъектов TiO₂. Так при выдержке в течение 2 часов структурным элементом сфер являлись наноленты, а уже при 6 часах формировались закрученные нанолисты. При более длительных экспериментах (18 и 24 часа) образовывались нанотрубки. Рентгенограммы продуктов подтверждали образование диоксида титана со структурой анатаза.

Сдерживающим фактором при использовании покрытий с особыми свойствами является их низкая устойчивость к длительной эксплуатации. Поэтому применяются разные подходы, в частности в работе [82] получали гидрофобное покрытие, используя эпоксидную смолу для реализации биомиметической способности к самовосстановлению, а в роли фотокатализатора в данном исследовании выступал диоксид титана и фторполимер. Для этого готовили смесь эпоксидной смолы, амина, полиэтиленгликоля, диоксида титана и частиц фторполимера. Затем осуществляли перемешивание и нагревание, для удаления амина и промывали, удаляя полиэтиленгликоль. Далее сушили при температуре 75°C в течение 4 часов. В результате образовывалась супергидрофобная поверхность. Такое покрытие обладало высокой износостойкостью, сохраняло свои свойства после двух лет на открытом воздухе и при ускоренном испытании атмосферного воздействия в течение 6000 часов.

В видимом свете диоксид титана малоактивен, поэтому применяют люминесцентные агенты, например, Er³⁺:YAlO₃ [83], которые переводят видимый свет в УФ-излучение. Тетрабутоксититан выступал как источник титана, уксусная кислота – катализатор полимеризации, а этанол – дисперсионная среда. Сначала тетрабутоксититан разбавляли этанолом (раствор А). Затем готовилась смесь порошка Er_{0,01}Y_{0,99}AlO₃, воды, уксусной

кислоты и этанола (раствор Б). Далее раствор Б по каплям добавляли к раствору А, что инициировало процесс гидролиза и поликонденсации тетрабутоксититана. После старения в течение 48 часов формировалось покрытие титансодержащего геля на поверхности частиц $\text{Er}_{0,01}\text{Y}_{0,99}\text{AlO}_3$. Конечный продукт кристаллизовался при термической обработке ($500\text{-}700^\circ\text{C}$, 50 минут). Толщина плёнок диоксида титана составила порядка 50-70 нм.

С целью увеличения фотокаталитической активности в видимом свете возможно допирование диоксида титана кобальтом и железом [84] при добавлении FeCl_2 и CoCl_2 , а также йодом [85]. Так йодноватую кислоту (HIO_3) растворяли в деионизированной воде и добавляли по каплям к тетрабутоксититану. Далее проводили сушку (100°C , 3 часа), а затем кристаллизацию ($400\text{-}500^\circ\text{C}$, 2 часа). Происходило формирование жёлтых нанокристаллов. По данным рентгенофазового анализа, основной фазой являлся анатаз, средний размер кристаллитов 5 нм (500°C , 2 часа), а с повышением температуры кристаллизации – смесь анатаза и рутила ($600\text{-}700^\circ\text{C}$, 2 часа), при этом средний размер кристаллитов не превышал 34 нм.

Для детектирования водорода был получен датчик, работающий при использовании гетероперехода в структуре p-TiO₂/n-графен на SiO₂/Si-подложке [66]. На первом этапе методом газофазного осаждения на подложке формировался слой графена. Для получения диоксида титана была применена золь-гель технология. На ледяной бане проводили перемешивание тетраизопропоксида титана и ледяной уксусной кислоты в течение 15 минут. Далее добавляли деионизированную воду и продолжали интенсивное перемешивание (0°C , 1 час) до образования прозрачного раствора, а затем выдерживали в темном месте в течение 12 часов. Далее подложку с графеном погружали в раствор на 10 с. Полученный материал подвергали нагреву на воздухе (450°C , 3 часа). Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтверждено наличие атомов титана и кислорода. Также,

авторы, ссылаясь на свою раннюю работу, утверждали, что диоксид титана в данных условиях кристаллизуется в виде фазы анатаза [65].

Для определения содержания кислорода был сконструирован микросенсор на основе наноструктурированной тонкой плёнки диоксида титана, палладия и кремниевой подложки [64]. Плёнку диоксида титана получали на подложке золь-гель методом, применяя технику spin-coating. Её толщина составила 54 нм. Затем магнетронным напылением формировалась плёнка палладия толщиной около 5 нм, а далее наносили аналогичную плёнку диоксида титана. В результате была получена система $\text{TiO}_2/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. Чувствительность датчика на её основе составила 0,054 с отклонением $3,65 \cdot 10^{-4}$, среднее время отклика не превышало 53 с, а гистерезис был на уровне 8,5%.

Кроме того, было установлено, что диоксид титана может эффективно применяться при селективном детектировании диоксида азота [67]. В данной работе авторы получали магнетронным напылением на сапфировой подложке тонкую плёнку диоксида титана (со структурой анатаза) толщиной 10 нм, сверху наносили контакты и прокаливали в течении 30 с при температуре 700°C чтобы добиться хорошего омического контакта. Работа датчика осуществлялась при комнатной температуре и при облучении ультрафиолетовым излучением, в отличие от аналогичных решений, где требовался нагрев минимум до 100°C . При облучении УФ-лампой на поверхности плёнки диоксида титана происходило образование кислородных анионов, наступало равновесие, но в присутствии диоксида азота повышалось сопротивление, которое фиксировалось. Измерения проводили при разных концентрациях NO_2 (от 100 до 500 ppm). Отмечалось, что сенсор не имел отклика на CO и CO_2 .

Для контроля ацетальдегида были получены золь-гель методом нанокристаллические тонкие плёнки диоксида титана [68]. На первом этапе тетрахлорид титана (1,8 мл) добавили к изопропанолу (20 мл) и

деионизированной воде (30 мл). Для увеличения вязкости по каплям добавляли раствор карбоксиметилцеллюлозы натрия. Полученный белый вязкий раствор непрерывно перемешивали в течение 24 часов. После этого методом dip coating получали плёнку прекурсора на стеклянной подложке. После высыхания покрытия подобную процедуру повторяли 20 раз, чтобы добиться равномерного покрытия подложки наночастицами. Кристаллизация диоксида титана проходила при температуре 450°C. На рентгенограмме видно, что диоксид титана имел структуру анатаза, а средний размер кристаллитов составляет 31 нм. По данным ПЭМ, частицы приобретали сферическую форму, а их средний размер находился в диапазоне 30-40 нм. Максимальный отклик датчика при комнатной температуре с использованием хеморезистивного метода наблюдался при 100 ppm, минимальная детектируемая концентрация ацетальдегида составляла 5 ppm.

На основе тонких плёнок диоксида титана и диоксида кремния, допированных церием, получены датчики влажности [69, 86]. Источником титана выступал тетрабутоксититан, кремния – тетраэтоксисилан, полидиметилсилоксан, а аммоний-церий (IV) нитрат являлся прекурсором церия и кислотным катализатором гидролиза. Для формирования тонких плёнок был приготовлен совместный раствор прекурсоров титана, кремния и церия. Он подвергался нагреву при температуре 85°C в течение 3 часов. Затем в раствор трижды погружали подложки из оксида алюминия с нанесёнными электродами из серебра и палладия. Далее плёнку высушивали (85°C, 30 минут) и проводили кристаллизацию (400°C, 30 минут). В данных условиях на рентгенограммах не присутствовали рефлексы от диоксида титана, отмечалось наличие аморфного гало (максимум $2\Theta=23^\circ$). По мере увеличения концентрации титана происходил сдвиг максимума аморфного гало ($2\Theta=25^\circ$), что соответствовало первому дифракционному рефлексу TiO_2 со структурой анатаза.

При формировании солнечных элементов с использованием веществ со структурой перовскита применяют разные подходы для получения компактных слоёв диоксида титана. Так, тонкие плотные слои TiO_2 [59] (толщина около 100 нм) наносили на проводящее стекло FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$, 15 Ом/см) путем спрей-пиролиза. Температура осаждения компактного слоя диоксида титана составляла 450°C . Затем наноллисты (001) диоксида титана (толщиной около 0,5 мкм) были нанесены методом spin coating на подложку. После этого проводилась кристаллизация слоя TiO_2 при температуре 500°C в течение 30 мин на воздухе. В другой работе получение компактного блокирующего слоя TiO_2 толщиной около 60 нм [62] на очищенные стёкла FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) методом spin coating (2000 об/мин) наносился раствор 0,15 М диизопророксида бис(ацетилацетоната) титана (IV) в н-бутаноле, затем плёнка нагревалась до температуры 125°C в течение 5 минут. После остывания до комнатной температуры аналогичная процедура дважды проводилась с 0,3 М раствором прекурсора, а затем следовала кристаллизация (450°C , 15 минут). Также предложен синтез субмикросфер диоксида титана [87]. Сначала изопророксид титана добавляли в этанольный раствор, содержащий деионизированную воду и йодид калия. Образовавшийся в результате непрерывного перемешивания в течение 16 часов твердый продукт центрифугировали и дважды промывали этанолом, чтобы удалить непрореагировавшие вещества. Затем проводили повторное диспергирование в водном растворе этанола, содержащем раствор аммиака. После перемешивания в течение 1 часа суспензию переносили в автоклав, герметизировали и нагревали при 160°C в течение 16 часов для полной кристаллизации диоксида титана. Твердый продукт отделяли и трижды промывали этанолом. В результате, формировался порошок субмикросфер TiO_2 , который смешивали с этилцеллюлозой и α -терпинеолом для образования пасты.

Тонкие плёнки диоксида титана также были получены при газофазном осаждении [88]. Прекурсором выступал тетраизопропоксид титана. Покрытие формировалось на стеклянной подложке при температуре 250-450°C и общем давлении 15 Торр, газом носителем являлся аргон. Толщина плёнок не превышала 350 нм. При этом диоксид титана был получен со структурой анатаза. Отмечалось, что с повышением температуры осаждения происходило уменьшение среднего размера кристаллитов с 45 нм (250°C) до 20 нм (450°C). По мере роста температуры длина диффузии прекурсора на подложку уменьшалась. Это способствовало увеличению плотности зародышеобразования, что приводило к разделению между формируемыми частицами.

Отмечается рост количества публикаций, где применяется атомно-слоевое осаждение для получения тонких плёнок диоксида титана [89], в 2005 году их количество составило 15, а в 2015 уже 170. Данный метод позволяет слой за слоем формировать плёнку на подложке, именно этим объясняется рост интереса к этой технологии. В качестве источников титана рассматриваются следующие прекурсоры: галогениды, алкоксиды, алкиламины и гетеролигандные соединения титана. В качестве подложек также могут быть использованы наночастицы оксидов и углеродные нанотрубки.

Таким образом, диоксид титана является очень востребованным веществом, в особенности в виде тонких плёнок, для формирования которых эффективно применяется золь-гель технология. При этом, как правило, учёными не достаточно уделяется внимания реологическим свойствам растворов прекурсоров, от которых в существенной степени зависят функциональные характеристики продуктов. В связи с этим в данной работе будет подробно изучено влияние структуры прекурсоров на их реакционную способность при гидролизе, кинетику изменения реологических свойств их растворов, а также процесс синтеза диоксида титана.

1.5. Статистический анализ литературы по золь-гель синтезу диоксида титана

С целью выявления общемировых тенденций в области синтеза и применения диоксида титана в различных модификациях был проведён статистический анализ научных публикаций, связанных с данной тематикой. Для проведения этого исследования использовалась информационно-поисковая система SciFinder производства Chemical Abstracts Service (CAS), содержащая более 33 миллионов рефератов статей, патентов и других первоисточников по химии, химической технологии, биохимии и смежным дисциплинам с 1907 года, более 57 миллионов органических и неорганических веществ, а также более 62 миллионов биопоследовательностей, что позволяет говорить о максимально полном анализе имеющихся российских и зарубежных публикаций.

Поиск осуществлялся по запросу «titanium dioxide and sol-gel». В результате была найдена 23601 публикация, в названии, аннотации или тексте которых встречались указанные ключевые слова. Найденные публикации далее анализировались по различным признакам: год издания; химическое соединение; используемая терминология; тематика исследования.

На диаграмме распределения публикаций по годам издания (рис. 3) видно, что до 1986 года активность исследований, связанная с получением золь-гель методом диоксида титана, была очень низкой (1-2 публикации в год). В следующие 20 лет (с 1986 до 2006 года) можно говорить о стремительном экспоненциальном росте исследований, вплоть до уровня 1339 публикаций в год. Это связано с ростом интереса к диоксиду титана в качестве компонента фотокатализаторов и материала электродов в сенсibilизированных красителем солнечных батареях. Затем наблюдается небольшое снижение количества публикаций (в 2009 году их было 1075) и рост к 2013 до 1474. На данный момент с 2013 году прослеживается некоторая тенденция к уменьшению публикационной активности по этой тематике. При этом можно

говорить о некоторой стабилизации публикационной активности по указанной тематике при сохранении высокого интереса к ней.

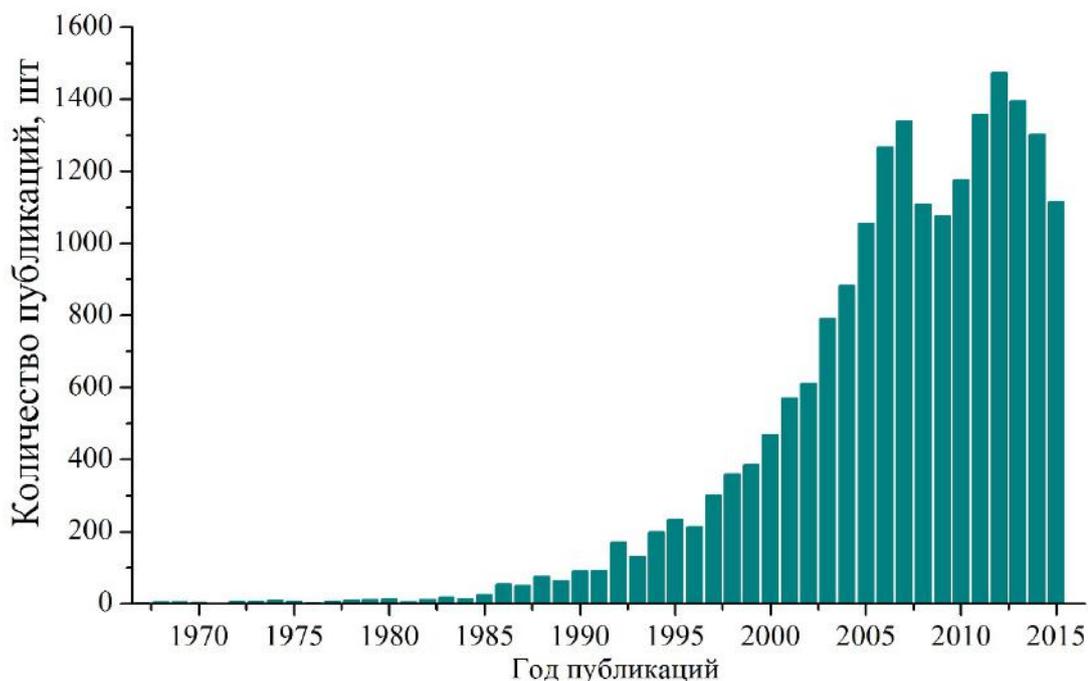


Рис. 3. Распределение количества публикаций по годам их издания

Распределение количества публикаций по фигурируемым в них химическим соединениям (рис. 4) позволяет сделать вывод о том, что в качестве основных источников титана выступают алкоголяты (тетрабутоксититан и тетраизопрроксититан). Зачастую получают композиты с добавлением оксидов алюминия, циркония и кремния, а также в качестве компонентов сенсоров и фотокатализаторов применяют платину, золото и серебро. Наиболее часто встречающийся растворитель – этанол, хелатирующий агент – ацетилацетон, регуляторы рН и катализаторы гидролиза – ледяная уксусная и соляная кислоты. Для проверки фотокаталитических свойств проводят окисление индикаторов – метилового оранжевого и метилового голубого.

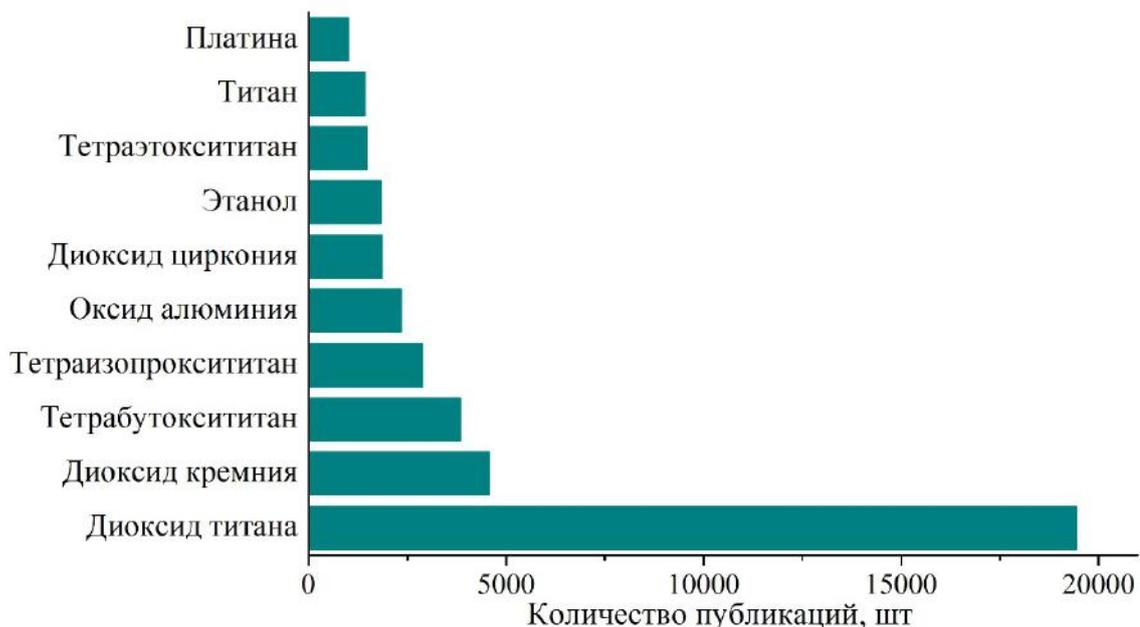


Рис. 4. Распределение количества публикаций по фигурируемым в них химическим соединениям

Распределение количества публикаций по используемой в них терминологии (рис. 5) указывает на то, что наиболее актуальным является получение диоксида титана в виде плёнок, что напрямую связано с процессом нанесения покрытий и изучением структуры поверхности. Также рассматриваются вопросы солнечной энергетики, фотокатализа и получения наночастиц.

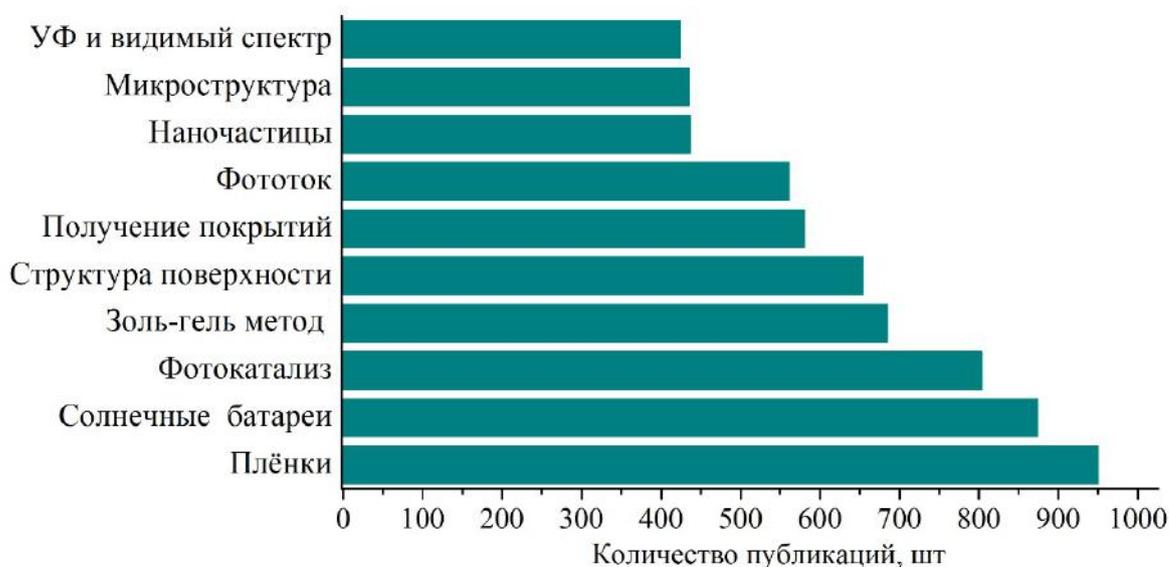


Рис. 5. Распределение количества публикаций по используемой в них терминологии

Анализ найденных публикаций по их тематике (рис. 6) позволил определить, к какому разделу химии они относятся. Так, подавляющее

большинство исследований, представленных в публикациях, относится к фотохимии и получению керамических материалов. Следом идут публикации в области очистки и удаления отходов и электрохимической технологии. Далее идёт блок публикаций, связанных с оптическими и электрофизическими свойствами, а также электрическими явлениями.

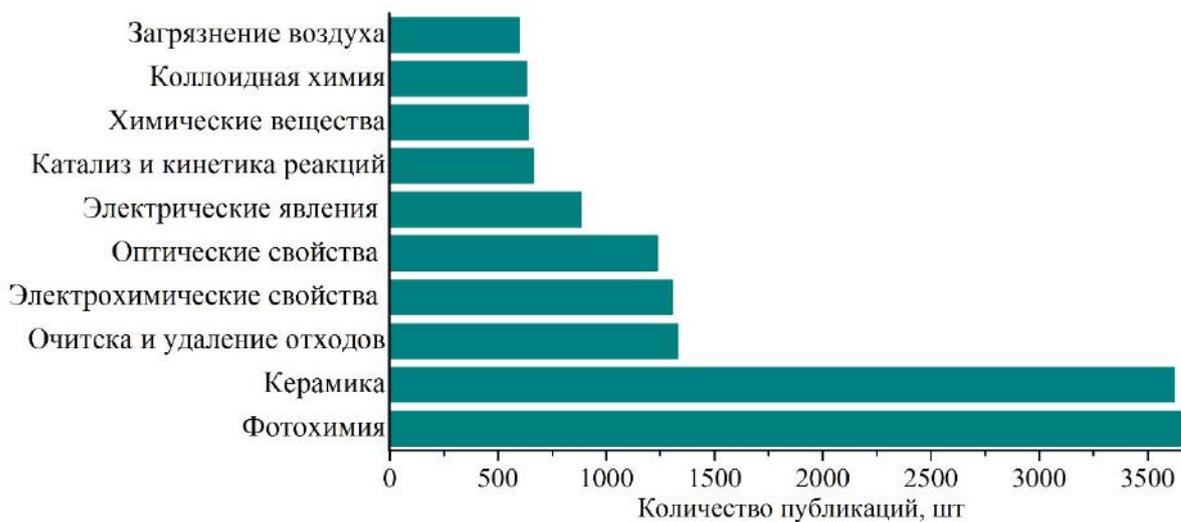


Рис. 6. Распределение количества публикаций по их тематике

Активно данную тематику развивает научная группа Lopez T., Gomez R., Quintana P., Gonzales R.D., Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (Mexico) и Instituto Nacional de Neurologia y Neurocirugia «MVS» (Mexico). Их работы [90, 91] направлены на золь-гель синтез диоксида титана, в том числе допированного частицами металлов (меди, платины) и оксидами кремния, циркония, магния, и изучение фотокаталитических свойств, а также на изучение возможности применения диоксида титана как транспортного компонента при лечении рака и эпилепсии.

В США в University of Cincinnati (Cincinnati) под руководством Dionysios D. Dionysiou проводятся исследования [92, 93] фотокаталитической активности диоксида титана в виде плёнок, наночастиц, допированных азотом, фтором, серой, при воздействии видимого света для очистки воды от загрязняющих веществ.

Группа японских учёных (Matsuda Atsunori, Minami Tsutomu, Tatsumisago Masahiro, Tadanaga Kiyoharu), представляющие научные центры Toyohashi University of Technology, Osaka Prefecture University и Nippon Sheet Glass Co Ltd, активно занимаются получением супергидрофобных и супергидрофильных материалов с применением тонких плёнок диоксида титана, получаемых золь-гель методом [94], а также формированием нанокристаллического диоксида титана со структурой анатаза в матрице диоксида кремния при взаимодействии с горячей водой (температура менее 100°C) [95, 96].

В Китае группа Yang Hui из Zhejiang University занимается получением аэрогелей на основе диоксида титана [97], формированием и изучением фотокаталитической активности TiO_2 при допировании золотом в присутствии блок-сополимеров [98]. Также стоит отметить научный коллектив под руководством Wang Jun из Liaoning University основные работы которого направлены на повышение фотокаталитической активности диоксида титана при допировании его аморфным $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [83, 84].

Среди российских учёных необходимо выделить коллектив из Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (Иваново) под руководством Агафонова А.В., который занимается в том числе золь-гель синтезом диоксида титана для различных применений [99], а также сотрудников Лаборатории неорганического синтеза Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (Санкт-Петербург), возглавляемую Шиловой О.А., проводящих исследования в области золь-гель синтеза наноматериалов на основе TiO_2 [100].

На основании проведенного статистического анализа литературных источников и свойств диоксида титана можно сделать вывод об основных направлениях его применения, таких как: керамика, очистка воздуха и воды, катализ, солнечная энергетика.

1.6. Значение реологических свойств растворов прекурсоров при золь-гель синтезе диоксида титана

В большинстве работ, где при синтезе диоксида титана применяется золь-гель метод, часто не уделяют достаточного внимания вопросам, связанным с влиянием структуры прекурсоров и соотношения реагентов на процесс синтеза и свойства получаемых продуктов (размер частиц, морфология, фазовый состав и функциональные свойства). В частности, зачастую стороной обходят контроль реологических свойств растворов прекурсоров и кинетику их изменения при золь-гель переходе. В данном контексте нужно отметить работы, проведенные группой ученых из Франции. Так Nabavi M. с соавторами [101] рассматривали влияние растворителей на процесс гелеобразования и морфологию формируемых коллоидных частиц. В работе были записаны ЯМР-спектры для алкоксидов титана и ванадия. Так, для ^{49}Ti из изопророксида титана в изопропанол при комнатной температуре и без катализатора наблюдался один интенсивный пик, а в трет-амиловом спирте происходило резкое изменение спектра. Резонанс ^{49}Ti расщеплялся на пять пиков, что могло быть связано с сосуществованием в растворе пяти составов прекурсоров $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_{4-x}(\text{OAm}^t)_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$). Симметричная ситуация наблюдалась при растворении $\text{Ti}(\text{OAm}^t)_4$ в изопропанол. Растворители влияли не только на скорость гелеобразования, но и на свойства получаемых оксидов [102, 103]. На примере диоксида кремния авторы показали, что удельная площадь поверхности порошка после нагрева кремнийсодержащего геля из $\text{Si}(\text{OMe})_4$ в MeOH при 600°C в течение 24 часов составляет $305 \text{ м}^3/\text{г}$, а в EtOH – $169 \text{ м}^3/\text{г}$. Однако, экспериментальных данных для диоксида титана авторами не приводилось.

В статье Blanchard J и др. [104] приводился анализ структуры титан-оксо-полимеров, синтезированных в присутствии кислот или комплексных лигандов, выступающих в качестве ингибиторов осаждения, с использованием ЯМР-спектров ^{17}O и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения

(МУРР). Использование воды, обогащенной атомами ^{17}O для синтеза образцов позволяло записывать ЯМР-спектры менее чем за 2 минуты, и поэтому давало информацию о кинетике гидролиза и конденсации. Образцы получали с использованием ингибиторов – ацетилацетона и соляной кислоты. Средний размер титан-оксополимеров и степень их самоподобия увеличивались с ростом соотношения $H=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}]$ и/или с уменьшением $a=[\text{AcAcH}]/[\text{Ti}]$ или $p=[\text{H}^+]/[\text{Ti}]$. При малых значениях H и высоком содержании ингибитора формировались неразветвленные объекты, а при высоких значениях H и низком a – более разветвленные оксополимеры титана. К сожалению, авторы не приводили реологических параметров получаемых гелей.

В другой работе также использовались тетрабутоксититан и ацетитилацетон [105]. Здесь авторы изучали зависимости между временем гелеобразования, температурой (20-30°C) и соотношением $H=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}]$ ($H=9, 12$; $a=[\text{AcAcH}]/[\text{Ti}]=0,4$). Измерение вязкости и времени гелеобразования происходило при пяти различных колебательных напряжениях (от 0,1 до 0,464 Гц). Было показано, что увеличение температуры приводило к уменьшению времени гелеобразования, что говорит об интенсификации межмолекулярного взаимодействия и ускорении сшивки геля. Однако при этом уменьшалась максимально достигаемая вязкость для обеих систем ($H=9, 12$). При температуре 20°C зависимость динамической вязкости (η) от частоты колебаний больше для $H=12$ в течение всего времени гелеобразования. При этом время гелеобразования меньше для $H=9$. Также отмечалось, что гель, полученный за большее время, обладал большей упругостью, чем полученный за короткое время. В ходе исследования были определены энергии активации (123 и 120 кДж/моль для $H=9$ и $H=12$, соответственно). К сожалению, в данной работе не было показано влияние кинетики гелеобразования на свойства продуктов. Этой же группой ученых было проведено изучение особенностей процесса гелеобразования при синтезе диоксида кремния и диоксида титана [106]. Было показано, что при

аналогичных условиях концентрация воды оказывает существенное влияние на процесс синтеза диоксида титана. При этом были определены фрактальные размерности для гелей и утверждалось, что они не зависели от количества гидролизующего агента для каждой системы ($d_f \sim 3,03$ для диоксида кремния и $d_f \sim 1,74$ для диоксида титана). Обобщение полученных данных по влиянию концентрации, температуры, молярных соотношений $H=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}]$ и $a=[\text{AcAcH}]/[\text{Ti}]$ приводилось в статье [107]. Так же, как и в других работах этого коллектива, отмечалось, что время гелеобразования уменьшалось с увеличением молярного соотношения H , концентрации титана и температуры. Небольшое же увеличение количество ацетилацетона приводило к уменьшению фрактальной размерности, жесткости геля и увеличению времени гелеобразования. Следует отметить, что в данных работах не ставилось задачи по изучению влияния кинетики процессов гидролиза и поликонденсации прекурсоров на свойства продуктов в виде порошков, тонких плёнок и объёмной керамики.

Также хотелось бы отметить работы учёных из Индии. Так, Sonawane R.S. и др. [108] исследовали зависимость между вязкостью раствора прекурсора и свойствами получаемых тонких плёнок. В качестве прекурсора применялся пероксокомплекс титана. Для этого проводили гидролиз тетрабутоксититана (4,8 г) деионизованной водой (100 мл). Далее осаждённый гидроксид титана отделяли и тщательно промывали водой до полного удаления спирта, образующегося во время гидролиза алкоксида. Осадок растворяли в водном растворе пероксида водорода (75 мл, 30%), чтобы получить прозрачный оранжевый золь пероксокомплекса титана. Затем его разбавляли водой для получения растворов с разной концентрацией (при этом цвет менялся с оранжевого на жёлтый). Изменение динамической вязкости со временем фиксировали вискозиметром. Отмечалось, что с увеличением концентрации титана с 0,001 до 0,01 моль/л росло значение максимально достигаемой вязкости, а время, необходимое для этого, уменьшалось.

Первоначально вязкость была низкой (4-5 сП) и достигала максимума в течение 12-36 часов (свыше 10000 сП). Для формирования плёнок стеклянные подложки предварительно очищали и обезжиривали. Также применяли подложки из алюминия, нержавеющей стали и керамики. Нанесение проводилось методом dip coating со скоростью 1 мм/с. Тонкую плёнку прекурсора сначала сушили на воздухе (25°C), а затем в электрической печи (100°C, 2 часа). Окончательно тонкие плёнки кристаллизовались при нагреве до 400°C в течение 1 часа. Толщина плёнок определялась профилометром. Покрyтия, нанесённые из растворов с вязкостью менее 4000 сП, получались очень тонкими и неоднородными. Если вязкость была выше 12000 сП, то плёнки имели большую толщину, растрескивались и обладали плохой адгезией. Толщина плёнок в интервале 4000-12000 сП росла с 30 до 100 нм, они были однородными и с высокой адгезией. Авторы утверждали, что плёнки диоксида титана после кристаллизации в интервале температур 200-500°C в течение 1 часа имели структуру анатаза, а при 600°C появлялись рефлексy фазы рутила. Также авторами по аналогичной методике были получены плёнки, допированные железом [109], золотом [110] и пентаоксидом ванадия [111]. Возможность нанесения второго слоя осуществлялась только с использованием полиэтиленгликоля [109] в качестве стабилизатора вязкости, так как без его присутствия происходило растрескивание. Но, как утверждали авторы, он не приводил к существенным изменениям в оптических свойствах тонких плёнок диоксида титана. Стоит отметить, что авторами не выявлены различия при кристаллизации диоксида титана в виде тонких плёнок и порошков, зачастую авторы приводили рентгенограммы только для порошков. Не проанализирован фазовый переход анатаз-рутил в тонких плёнках. Также не определены размеры кристаллитов и не оценено влияние толщины покрытия на морфологию и структуру.

Очевидно, что, контролируя процесс гелеобразования при золь-гель синтезе диоксида титана, возможно определять его функциональные

характеристики и повышать эффективность дальнейшего применения [23, 27, 112–114].

1.7. Свойства карбида титана и области его применения

Карбид титана благодаря высокой твердости и износостойкости широко применяется в металлургии в качестве основы безвольфрамовых твёрдых сплавов, в карбидостаялях, имеет практическое значение при получении тонких пленок и покрытий на его основе, при производстве режущего инструмента [115]. Карбид титана устойчив к влиянию агрессивных сред, устойчив к действию большинства кислот. Реагирует с HF и HNO₃. Взаимодействует с галогенами. Может быть нагрет в среде водорода вплоть до температуры плавления без разложения. Он обладает высокой температурой плавления (>3000°C) [116]. Данные свойства делают возможным его применение в машиностроении, авиационной и ракетной промышленности, в нефтяном секторе, в качестве конструкционного материала при создании камер сгорания, лопаток турбин, ионизаторов в ионных двигателях [117, 118]. Карбид титана благодаря своим свойствам также востребован в качестве компонента керамоматричных композитов и функциональной керамики.

Основные физические и химические свойства карбида титана представлены в таблице 2.

Таблица 2 Основные свойства карбида титана [119]

Кристаллическая структура	Кубическая плотная упаковка (NaCl)
Постоянные кристаллической решетки, Å	a=4,328
Пространственная группа и символ Пирсона	Fm3m, cF8
Состав	от TiC _{0,47} до TiC _{0,99}
Молекулярная масса, г/моль	59,91
Цвет	Серебристо серый
Рентгеновская плотность, г/см ³	4,91
Окислительная стойкость	Медленно окисляется на воздухе при 800°C
Температура плавления, °C	3067 (плавится без разложения)
Температура Дебая, К	614
Теплопроводность, Вт/м*°C при 20°C	31
Линейный коэффициент термического расширения (при 20°C), °C ⁻¹	7,4*10 ⁻⁶
Электрическое сопротивление, мкОм*см	50±10
Работа выхода	3,6-4,1 эВ
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, К	1,15
Константа Холла, см ³ /А*с	-15*10 ⁻⁴
Твердость по Викерсу, ГПа	28-35
Модуль упругости, ГПа	410-510
Модуль сдвига, ГПа	186
Модуль объемной деформации, ГПа	240-390
Поперечная прочность на разрыв, МПа	240-390
Коэффициент трения (на инструментальной стали, 50% влажность)	0,25

На основании результатов РФА, металлографических исследований, ДТА и химического анализа сплавов построена диаграмма состояния для бинарной системы титан-углерод (рис.7).

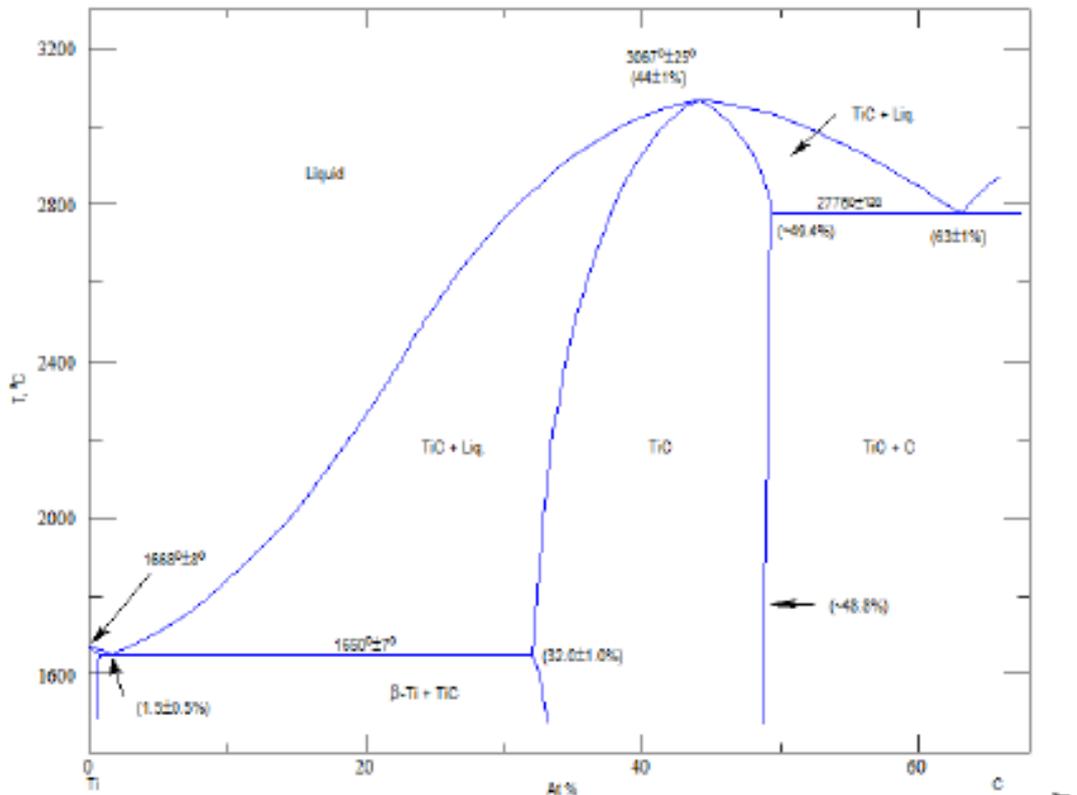


Рис. 7. Диаграмма состояния системы $\text{Ti} - \text{C}$ [120]

Фаза TiC имеет ГЦК-структуру NaCl и встречается в природе виде минерала хамрабаевит.

Низкая работа выхода делает TiC в виде 1D-объектов (нановолокон, нанотрубок, вискеров) перспективным материалом для полевых эмиттеров вакуумного поля [121] и катализаторов [122–124]. Так полевая эмиссия нановолокон из карбида титана описывается обычным уравнением Фаулера-Нордгейма, показывает низкое поле включения и хорошую стабильность эмиссии, что указывает на потенциальные применения [121]. В работе [123] авторами была продемонстрирована возможность использования наноразмерного TiC в качестве химически и электрохимически инертного материала носителя катализатора (Ir/TiC) в протонообменном мембранном электролизере для реакции выделения кислорода. Так, каталитическая активность для катализатора Ir/TiC намного выше, чем для иридиевого катализатора без использования карбида титана в качестве инертного носителя. Также карбид титана применяется для получения нанопористого

углерода, который является перспективным материалом для суперконденсаторов, адсорбентов, хранения водорода и метана, катализе [125–127]. Нанопористый углерод получают при взаимодействии карбида титана с хлором. При получении пористого углерода играют роль характеристики карбида титана. Так увеличение количества сахарозы при синтезе карбида титана существенно влияет на свойства конечного продукта [125]. Лучшая удельная емкость 138,3 Ф/г была достигнута образцом, с максимальной площадью микропористой поверхности, полученным при температуре 400 °С и времени реакции 23 минуты [127], что значительно выше, чем для обычного активированного углерода (100 Ф/г). Также для суперконденсаторов перспективны высокопористые материалы на основе карбида титана и углерода, где нанокристаллы TiC дополнительно упрочняют аморфную фазу углерода [128].

Как мы видим, карбид титана обладает уникальным набором полезных свойств, но при этом области его применения могут быть расширены, если получать его в нанокристаллическом состоянии, в виде тонких плёнок и матрицы композиционных материалов.

1.8. Статистический анализ литературы по синтезу карбиду титана

Был проведен статистический анализ литературы по синтезу карбида титана в информационно-поисковой системе SciFinder производства Chemical Abstracts Service (CAS) с целью определения тенденций в области синтеза и применения TiC. Поиск проводился по ключевому запросу «titanium carbide». В результате было найдено 21254 публикаций, в названии, аннотации или тексте которых встречались указанные ключевые слова. Найденные публикации далее анализировались по различным признакам: год публикации; химическое соединение; используемая терминология; тематика исследования

Как мы видим, с 1979 года наблюдается практически линейный рост количества публикаций в год (рис. 8). Это говорит о том, что интерес к этому

веществу не ослабевает, а напротив можно говорить о том, что в 2013 и 2014 годах имел место скачкообразный рост количества публикаций (на 10% по сравнению с 2012 годом).

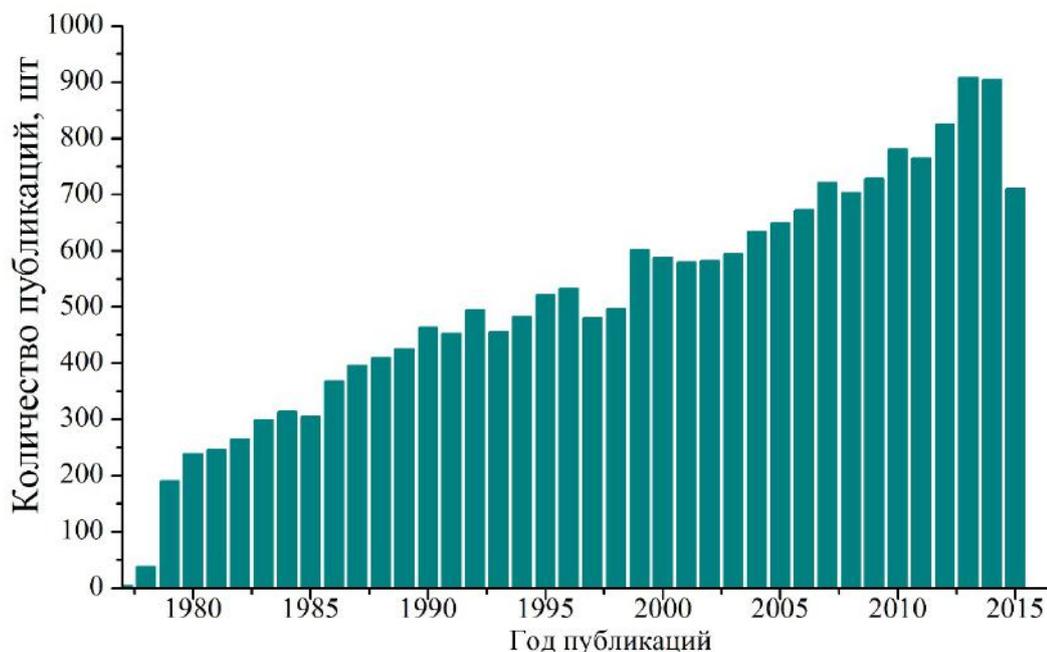


Рис. 8. Распределение количества публикаций по годам их издания

Распределение публикаций по основным фигурирующим в них веществам (рис. 9) позволяет сделать вывод о том, что карбид титана чаще всего получают из металлического титана или диоксида титана при взаимодействии с углеродом. Синтез из других веществ встречается значительно реже. Так тетрагидрид титана применяется в 181 публикации, а алколюляты титана (тетрабутоксититан и тетраизопрроксититан) суммарно упоминаются в 73 статьях и патентах. Основными упрочняющими добавками при получении композитов на основе TiC служат никель, железо и кобальт. Карбид титана часто используется для улучшения характеристик режущего инструмента в сочетании с оксидом алюминия. Нитрид и борид титана, карбиды кремния, вольфрама, циркония, ниобия и тантала также выступают в роли компонентов композиционных материалов на основе карбида титана.

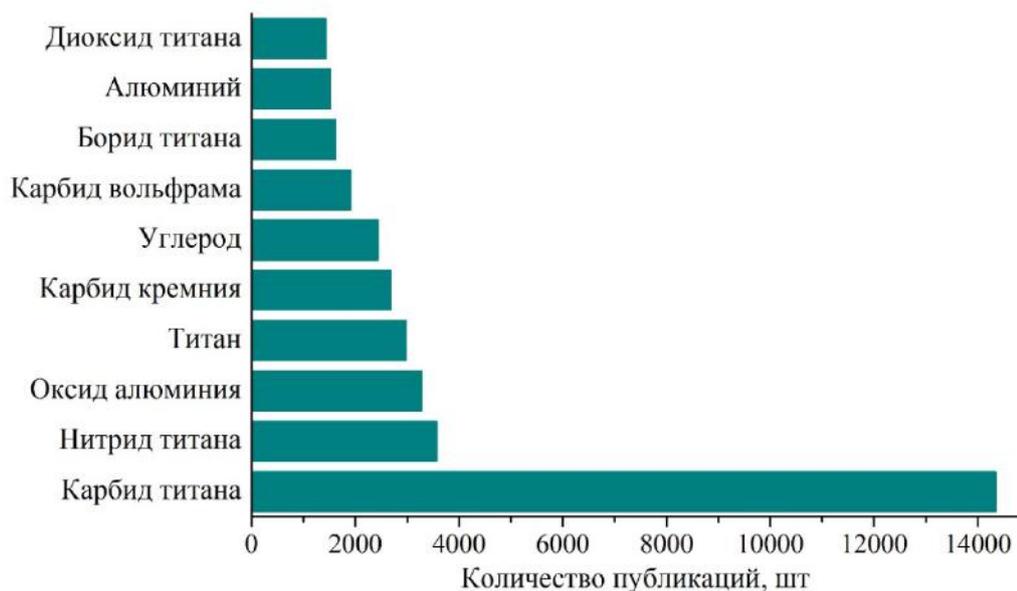


Рис. 9. Распределение количества публикаций по фигурируемым в них химическим соединениям

Распределение количества публикаций по используемой в них терминологии (рис. 10) указывает на то, что наибольшее внимание уделяется анализу микроструктуры, получаемых материалов, что связано с процессом получения и свойствами покрытий. При этом можно выделить два основных направления применения материалов на основе карбида титана – это изготовление режущего инструмента и получение керамических материалов и композитов. Большое внимание в связи с этим уделяется механическим параметрам создаваемых материалов.

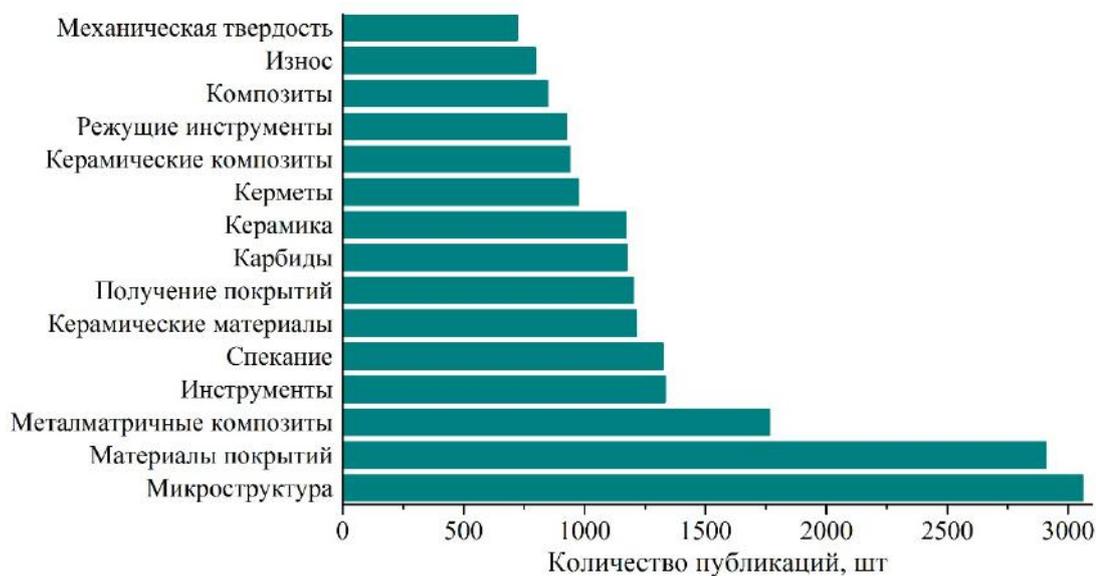


Рис. 10. Распределение количества публикаций по используемой в них терминологии

Анализ найденных публикаций по их *тематике* (рис. 11) показал, что большинство работ направлено на изучение цветных и черных металлов, а также сплавов и химию керамических материалов. Гораздо меньше публикаций связано с электрическими и магнитными явлениями. Также освещаются вопросы кристаллохимии, химии поверхности и фармакологии.

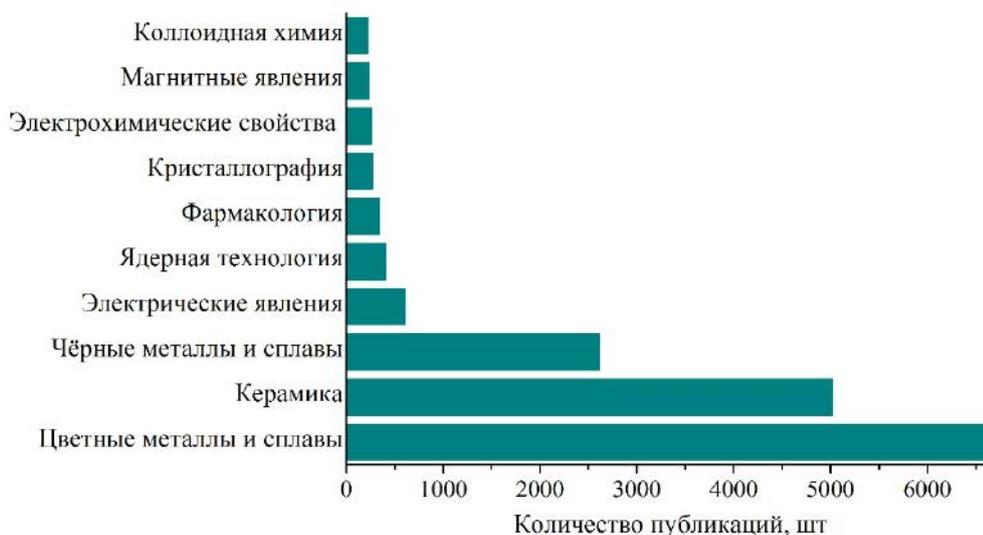


Рис. 11. Распределение количества публикаций по их тематике

На основании проведенного статистического анализа литературных источников и свойств карбида титана, можно сделать вывод об основных направлениях его применения, таких как: металлические сплавы, керамика, режущий инструмент и композиционные материалы.

Следует отметить, что большое количество публикаций принадлежит учёным из Японии (подавляющее большинство – патенты), среди которых группа Osada Akira, Nakamura Keiji, Tomita Kohei, Honma Hisashi, Igarashi Makoto, Kunugi Hitoshi и др. из Mitsubishi Materials Corp, чьи работы направлены на получение износостойких покрытий на режущем инструменте. Данные покрытия обычно состоят из нескольких слоёв карбида, карбонитрида и оксикарбида титана, а также оксида алюминия. Формирование покрытия происходит методом газофазного осаждения на керметы, содержащие карбид вольфрама или карбонитрид титана. Также стоит отметить научные группы из

Sumitomo Electric Industries Ltd, Japan, Kyocera Corp, Kobe Steel Ltd, Japan, Toshiba Tungaloy Co Ltd, Japan, Toshiba Tungaloy Co Ltd.

Активно публикуются китайские авторские коллективы, возглавляемые Zhang Di, Lu Weijie, Qin Jining, Lu Wei Jie, Qin Ji Ning и др., которые занимаются вопросами модифицирования сплавов матричными композитами на основе борида и карбида титана. Эти работы выполняются на базе Shanghai Jiao Tong University и Shandong University.

Среди американских учёных хотелось бы отметить Yury Gogotsi из Drexel University, который занимается получением пористого углерода для суперконденсаторов при взаимодействии карбидов металлов с хлором [129]. Также в соавторстве с Barsoum M.W. они занимаются получением двумерных Ti_2C и Ti_3C_2 [130].

Из российских авторов необходимо отметить научную группу под руководством Е.А. Левашова из НИТУ МИСИС, проводящих исследования в области СВС композитных материалов и покрытий [131].

Если сузить поиск, добавив ключевое слово «sol-gel» в дополнительных условиях, то отобразятся только 67 статей, связанных с золь-гель синтезом карбида титана. Наибольшее цитирование у статьи Rambo C.R. [132], связанной с получением биоморфной керамики «карбид металла/углерод», а также работа Henry Preiss [133], речь в которой идёт о получении карбида титана из различных прекурсоров. В первой десятке наиболее цитируемых статей также присутствуют публикации о получении карбида титана в виде сфер [134] и низкотемпературном синтезе карбидов титана, циркония и гафния [135]. Также надо отметить работы Anna Biedunkiewicz из West Pomeranian University of Technology (Польша), направленные на изучение свойств титанматричных композитов, получаемых в том числе с применением золь-гель метода.

Как мы видим из статистического анализа литературы, получение карбида титана с применением золь-гель метода отражено в небольшом

количестве публикаций, однако отмечается что этот подход имеет ряд преимуществ перед другими методами, а также имеется необходимость управления свойствами получаемого продукта на этапе синтеза прекурсоров.

1.9. Методы синтеза карбида титана

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез микропорошка карбида титана из порошка титана, сажи и инертного растворителя (карбида титана) был предложен советскими учёными во главе с А.Г. Мержановым [136]. Также предложены подходы СВС без использования инертного растворителя [137] – с применением только титана и углерода, что позволило получить карбид титана и провести его компактирование. С этой же целью для порошков, получаемых при СВС, предложен метод динамической консолидации (SHS/DC), применяемый непосредственно после синтеза, пока продукт не остыл [138–140]. Свойства получаемой керамики оказались сопоставимы с промышленными образцами, синтез требовал меньшего давления, стартовая шихта не нуждалась в дополнительных компонентах для компактирования, но были необходимы высокочистые прекурсоры и особое аппаратное оформление. Большое внимание уделяется характеристикам прекурсоров при СВС. Так, исследовано влияние выделяющихся газов из смеси прекурсоров титана и углерода при СВС карбида титана [141]. При этом побочными веществами являлись водяной пар, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды, а также происходило промежуточное образование TiO_2 . Авторы утверждали, что необходимо производить предварительную подготовку порошков с целью снижения влияния промежуточных и побочных веществ на характеристики конечного продукта. Ещё одна группа учёных изучала влияние свойств исходных веществ (порошков титана и углерода) и наличия в них примесей на характеристики конечного продукта (TiC) при СВС [142]. Размер частиц титана при этом существенно не влиял на плотность продукта, но сказывался

на его морфологии – чем меньше размер, тем структура получалась более сетчатой. Плотность углеродного источника влияла на формирование прекомпактированного образца перед зажиганием, что нужно было учитывать, так как от этого зависела кинетика горения. Углеродный источник напрямую не влиял на плотность конечного продукта, но определял морфологию получаемых частиц – чем больше было содержание золы в нём, тем формировались более гладкие частицы. Для увеличения стехиометрии в карбиде титана, так как с этим связаны модуль упругости и твёрдость, в смесь титана и графита вводилась медь. В её присутствии во время горения происходило растворение титана, что приводило к увеличению стехиометрии [143]. Нанодисперсный TiC был успешно получен при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе из порошков Ti, C и NaCl [144]. Хлорид натрия выступал в качестве инертной добавки, сдерживающей рост кристаллитов карбида титана. В работе [145] показана возможность СВС карбида титана из TiO₂, древесных опилок и металлического магния. Финальный продукт после выщелачивания в соляной кислоте (0,1 М), при котором происходило удаление оксида магния, представлял собой однофазный карбид титана.

Для получения карбида титана также применяется механохимический метод. Для синтеза применяли как порошки титана и графита [146, 147], так и диоксид титана, графит и металлический кальций [148]. Так, в работе [146] синтез проводился в атмосфере аргона при комнатной температуре и было зафиксировано образование карбида титана нестехиометрического состава (Ti₄₄C₅₆), а о формировании TiC стехиометрического состава сообщали в работе [147], при этом время синтеза составляло 34,5 часа. Введение металлического кальция способствовало восстановлению TiO₂ до титана, который реагировал с углеродом [148]. В результате был получен микрометровый порошок TiC, встроенный в матрицу CaO. Авторы не приводили информацию о процессе очистки от оксида кальция. В другой

работе [149] для высокоэкзотермической системы (нефтяной кокс, диоксид титана и титан) при реактивном помоле и при накоплении достаточной энергии происходил самораспространяющийся высокотемпературный синтез, который приводил к формированию карбида титана. Выявлено, что при содержании в стартовой шихте $Ti \leq 10$ масс. % и синтезе в течение 100 часов на дифрактограмме продукта присутствовали рефлексы от TiO_2 , если $Ti \geq 10$ масс. %, то TiC был основной фазой, но присутствовали незначительные неидентифицированные рефлексы, причём их интенсивность росла с увеличением времени помола с 30 до 100 часов.

Карбид титана успешно синтезировали в виде нановолокон длиной несколько сотен микрометров и толщиной от 30 до 100 нм при взаимодействии TiO с метаном в присутствии катализатора, содержащего железо [150]. Для этого загружали смесь катализатора, Ti и TiO_2 в соотношении по массе 10:48:80 в алюминиевую лодочку и нагревали в токе аргона до температуры $1400^\circ C$. При достижении температуры $1400^\circ C$ аргон заменялся на газовую смесь метана (30%), водорода (20%) и аргона (50%), при этом скорость потока составляла $600 \text{ см}^3/\text{мин}$. После синтеза в течение 2 часов подавался аргон вплоть до остывания печи. Этот метод интересен тем, что не применяются дорогостоящие нанотрубки. Также нановолокна получали с применением наночастиц кобальта и никеля, покрытых углеродом ($Co@C$ и $Ni@C$), TiO_2 , $NaCl$ и активированного угля [121]. Синтез проводили при температуре $1300^\circ C$ в атмосфере аргона в течение 1 часа, а затем при температуре $550^\circ C$ в течение 30 минут проводили очистку от избыточного углерода на воздухе. Так были получены монокристаллические нановолокна TiC , диаметр которых составляет 20-50 нм, а длина несколько микрометров. С применением углеродных нанотрубок были получены нановолокна карбидов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала [151]. Соответствующие чистые металлы загружали с углеродными нанотрубками, смесью $LiCl-NaCl$ (98 масс.%, $LiCl:NaCl=58,8:41,2$) и KF (2 масс.%) в алюминиевый тигель и

нагревали в течение 5 часов при температуре 950-960°C в потоке аргона. После остывания смесь кипятили в воде, чтобы очистить от солей. При этом получались нановолокна карбидов металлов, в частности карбид титана формировался в виде поликристаллических волокон, длина которых составляет несколько микрометров, а диаметр 40-90 нм. В данном случае большую роль играла морфология углеродных нанотрубок, так как они служили и источником углерода, и выступали в качестве темплата. Аналогичная методика с применением расплава солей позволила получить карбид титана на поверхности углеродных нанотрубок [152] и углеродных хлопьев [153]. В данном случае преобладал темплатный рост, небольшое количество титана, растворенного в расплаве солей, диффундировало на поверхность углеродного источника и с образованием карбида титана.

В последнее время большое внимание уделяется 2D объектам, в частности так называемым MXene, где M – переходный металл, а X – C и/или N. К ним в том числе относятся Ti_3C_2 и Ti_2C , которые являются перспективными материалами для литий-ионных аккумуляторов [154]. Синтез таких материалов проводился при взаимодействии Ti_2AlC [154] или Ti_3AlC_2 [155, 156] с растворами HF или NH_4HF_2 . Для Ti_2C , благодаря своей открытой структуре, более слабым межслойным силам и высокой удельной площади поверхности обратимая емкость оказалась примерно в 5 раз выше, чем для Ti_2AlC [154]. Электрохимические измерения показали интеркаляцию и деинтеркалирование ионов Li^+ (Li^+/Li) при 1,6 В и 2 В, соответственно. Материал Ti_2C показал стабильную емкость 225 мАч/г при C/25. Стабильная циклическая емкость 80 мАч/г наблюдалась после 120 циклов при 3С и 70 мАч/г после 200 циклов при 10С. Эти результаты обнадеживают и предполагают, что они могут быть использованы в качестве Li^+ интеркаляционных электродов при производстве литий-ионных аккумуляторов. Также сообщалось, что был получен прозрачный материал (около 90% видимого света) Ti_3C_2 толщиной 19 нм площадью 1 см² на

сапфировой подложке с нанесённым слоем карбида титана толщиной 5-10 нм, данный материал перспективен в электронике, фотонике и зондировании [156].

Карбид титана в виде порошка в промышленности обычно получают при взаимодействии диоксида титана с углеродом (коксом). В итоге формируются крупные, агрегированные частицы, поскольку процесс протекает при температуре порядка 2000°C в течение 10-24 часов. Такой порошок не позволяет получать высокоплотную керамику, а на границе раздела частиц могут происходить локальные перенапряжения, которые приводят к выходу из строя деталей на её основе. Для повышения качества получаемой керамики прибегают к современным методам, позволяющим получать карбид титана с меньшим размером частиц – субмикронным и нанометровым. Так как карбид титана относится к ультравысокотемпературным керамическим материалам, то зачастую необходимо его введение в структуру пористых каркасов с образованием композиционных материалов, работоспособных при температурах свыше 3000°C. С целью получения карбида титана с меньшим размером частиц применяются различные подходы. Среди них использование предварительной механоактивации при взаимодействии титана с углеродом [157, 158]. Этот метод требует сложного и дорогостоящего технического обеспечения, а также является длительным (один синтез занимает порядка 72 часов). В работе [159] карбид титана с размером частиц менее 100 нм авторы синтезировали при взаимодействии титана с метаном в токе аргоновой плазмы. Данный метод обладает сложным технологическим оформлением и не может быть использован для массового получения высокодисперсного порошка TiC. Также был проведен синтез TiC при микроволновом нагреве смеси порошков диоксида титана и сажи [160], температура синтеза составляла 1300, 1400 и 1550°C. Скорость реакции в данном случае оказалась в 3,3-3,4 раза больше, чем при обычном нагреве. С целью получения нанокристаллического TiC проводили реакцию между раствором TiCl₄ в C_xCl₄

($x=1, 2$), в который добавлялся жидкий магний при температуре 1000°C [161, 162]. Использование C_2Cl_4 обусловлено необходимостью повышения количества углерода и кинетикой процесса. Остаточные продукты магния отделяли при вакуумной перегонке ($1,333 \cdot 10^{-3}$ кПа) в течение 3 часов. Таким образом, была получена кристаллическая форма $\text{TiC}_{0,96}$ с содержанием свободного углерода на уровне 0,3 масс. %, а средний размер кристаллитов составил 50 нм. Также предложен метод восстановления диоксида титана карбонатом магния и магнием в автоклаве при температуре 550°C с выдержкой в течение 10 часов [163]. Продукт очищался от побочных продуктов соляной кислотой и промывался водой. Так был получен карбид титана с размером частиц порядка 30 нм и окислительной стойкостью до 350°C . Нанопорошок карбида титана со средним размером частиц менее 100 нм был получен при взаимодействии высокодисперсного порошка диоксида титана в фазе рутила, который предварительно получили из тетрахлорида титана, с сажей (1350°C , 1 час) [164]. Нагрев осуществлялся ступенчато – сначала до температуры 1200°C с выдержкой в течение 1 часа, а затем до температуры 1350°C с выдержкой в течение 1 и 2 часов. При увеличении времени синтеза форма частиц переходила от сферической (1 час) до более огранённой (4 часа).

С целью интенсификации процесса применяют карботермическое восстановление диоксида титана с применением различных источников углерода. Так, применялась твёрдая смола резольного типа [165], которая смешивалась с TiO_2 в метаноле. Далее проводилась механоактивация в течение 2 часов. Полученная смесь высушивалась при 70°C . Синтез проходил при температуре 1500°C с выдержкой до 45 минут. Сообщалось, что размер гомогенных частиц TiC не превышает 80 нм при выдержке в течение 15 минут. Также карботермическое восстановление (1550°C , 4 часа, аргон) осуществляли с использованием сажи, полученной при пиролизе C_3H_6 [166]. Образованный при этом карбид титана имел размер частиц 100-300 нм. Разложение пропилена непосредственно во время реакции восстановления диоксида

титана улучшало распределение компонентов и увеличивало площадь взаимодействия. Также применяют древесный уголь ($C \geq 10$ масс. %) в смеси с TiO_2 [167]. Их предварительно перемешивали в течение 10 часов, а синтез проводили в интервале температур от 1100 до 1550°C с выдержкой в течение 4 часов. Однако до 1500°C сохранялись рефлекссы от Ti_2O_3 , что говорит о низкой реакционной активности реагентов. Снижение температуры продемонстрировано [168] при использовании раствора водного золя TiO_2 (размер частиц менее 5 нм) и метилцеллюлозы (МЦ) (содержание углерода 10 масс.%), массовое соотношение $[MЦ]/[TiO_2]=4,5$. Данный раствор высушивался при 25°C с образованием композита $TiO_2/MЦ$, а затем проводился синтез карбида титана при температурах 1000-1500°C с выдержкой в течение 2 часов в токе аргона. Карбид титана образовывался уже при температуре 1050°C, а при температуре 1200°C происходила его кристаллизация. При этом отмечался избыток углерода и содержание кислорода на уровне 7,9 масс. %, который уменьшается до 0,6 масс. % для образца, синтезированного при температуре 1500°C.

Работы [169, 170] показывают преимущество применения полимерного источника углерода для получения карбида титана. Так, была осуществлена инкапсуляция диоксида титана в фенолформальдегидной смоле резольного типа [169]. В результате карбонизации образовывалась система « TiO_2 -ядро С-оболочка». Синтез проводился при температурах от 1200°C до 1600°C. При температуре 1600°C размер частиц карбида титана не превышал 400 нм. Похожая методика представлена в [170], где оболочка формируется из сахарозы. В результате образовывались мезопористые наночастицы карбида титана с высокоразвитой поверхностью с двумя видами пор: менее 4 и 20 нм.

В статье [171] авторы изучали взаимодействие гидроксида натрия, этиленгликоля и диоксида титана в присутствии нитрата аммония. Сначала смешением получали титансодержащий золь, затем к нему добавляют высокодисперсную сажу от сжигания сливочного масла в количестве

необходимом для синтеза карбида титана. При этом авторы не приводили методики очистки от дополнительных реагентов. В результате формировался карбид титана с размером частиц 35-195 нм. Данный метод достаточно трудоемок и содержал много дополнительных операций, усложняющих процесс. Следует отметить работу [172], в которой проводили пропитку целлюлозной бумаги источником титана на водной основе Tyzor-LA $((\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2)$ в массовом соотношении 4,5. Далее следовала сушка и карботермия, во время которой формировался карбид титана. По результатам ПЭМ, размер частиц составил 10-50 нм. Также проводили получение биоморфных карбидов кремния, титана и циркония [132]. Процесс состоял в инфильтрации золь соответствующих металлов в пиролизованную древесину сосны обыкновенной (800°C, 1 час, атмосфера азота) и, после 4 циклов инфильтрации, последующего синтеза карбидов (1600°C, 1 час, ток аргона). Титансодержащий золь был приготовлен на основе изопропоксида титана и уксусной кислоты с мольным соотношением 1:8. Так был получен биоморфный пористый материал TiC/C, композит содержал более чем 50 об. % непрореагировавшего биоуглерода, а средний размер частиц карбида титана не превышал нескольких микрометров.

В ходе математического моделирования [173], проведенного с целью выявления оптимального источника углерода для синтеза карбида титана, также приходят к выбору полимерных форм для получения наноразмерных порошков. При этом использование в качестве исходного реагента порошка диоксида титана накладывает некоторые ограничения, связанные с достаточно низкой реакционной способностью по сравнению с металлоорганическими соединениями, в частности алкоксидами [133–135, 174, 175]. В работе [133] проводился обзор некоторых золь-гель систем для синтеза карбида, таких как: диоксид титана (фаза рутила)/углеродный гидрогель, тетрабутоксититан/углеродный гидрогель, пероксид титана/гидрогель на основе сахарозы, ацетат титана/органогель на основе сахарозы, гликолят

титана/этилацетонатный органогель. После образования ксерогелей в лодочке из оксида алюминия проводилось формирование карбида титана при нагреве в интервале от 200 до 1600°C (с шагом 50 или 100°) в атмосфере аргона. Термическое поведение ксерогелей сравнивалось со смесью диоксид титана (фаза рутила)/сажа и диоксид титана (фаза рутила)/углеродный гидрогель. Исследование карботермических процессов проводилось с использованием ТГА/ДСК, РФА и адсорбции азота. Так, было установлено, что реакция протекает через три последовательные стадии: восстановление TiO_2 до оксидов Ti_4O_7 и Ti_3O_5 , образование Ti_2O_3 и TiO_xC_{1-x} и, наконец, постепенное замещение O на C в оксикарбиде. В последовательности диоксид титана (фаза рутила)/сажа, диоксид титана и далее бинарные гели температура начальных стадий карботермической реакции снижалась, что демонстрировало высокую кинетику реакции за счёт непосредственного смешивания реагентов в бинарных гелях. На основе бинарных ксерогелей были получены микропористые и мезопористые мелкозернистые продукты – карбиды и оксикарбиды. Золь-гель метод в сочетании с карботермическим восстановлением в печи с микроволновым излучением [174] применялся при взаимодействии тетрабутоксититана с сахарозой, с соотношением $TiO_2:C=1:3, 1:3,3, 1:3,75, 1:4,5$ и $1:6$. Для получения титансодержащего золя применялись этанол, ацетилацетон, дистиллированная вода и ледяная уксусная кислота, которая доводила до значение pH 4. Соотношение реагентов для получения золя было следующим – $C_{16}H_{36}O_4Ti:C_2H_5OH:C_5H_8O_2:H_2O = 1:24:0,18:6$. Далее золь высушивался при 120-140°C в течение 24 часов, а затем нагревался микроволновым излучением до температур 900-1300°C с выдержкой в течение 1,5-2 часов в токе аргона. Начальное образование карбида титана наблюдалось при 900°C, а чистая фаза образовывалась при 1200°C. Размер частиц для порошка TiC, синтезированного при температуре 1300°C, составлял порядка 100-500 нм, а при температуре 1200°C около 100-150 нм с размером кристаллитов 20-30 нм. Авторы отмечали, что применение такого метода

нагрева и алкоксида титана позволило снизить температуру синтеза и общие энергозатраты. Применяя золи на основе тетраоксида титана, этиленгликоля и лимонной кислоты (состав А) и изопропоксида титана, сахарозы и уксусной кислоты (состав Б) был получен нанодисперсный карбид титана [175]. Так при температуре 1360°C для продукта из состава А наблюдались следы диоксида титана, а для состава Б основной продукт карбид титана без побочных продуктов. Средний размер кристаллитов TiC обоих случаев составил около 40 нм, но удельная площадь поверхности для TiC (состав Б) более чем в 6 раз больше. Из полученных нанопорошков карбида титана методом искрового плазменного спекания при температуре 1800°C получена компактная керамика, плотность которой не превышает 89% от теоретической. Авторы предполагали, что это связано с наличием остаточного углерода. Для такой керамики размер частиц находился на уровне 500-600 нм (размер кристаллитов 100-120 нм). Микросферы карбида титана были сформированы в работе [134]. Прекурсорами выступали тетраизопропоксид титана и фурфуроловый спирт, в качестве полимеризуемого источника углерода, амфифильное поверхностно-активное вещество – полоксамер (ethyleneglycol)-block-poly (propyleneglycol)-block poly (ethyleneglycol) (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) Pluronic P-123) для гомогенизации раствора прекурсоров. С помощью распылительной сушки формировались монодисперсные капли раствора прекурсоров, их образование контролировалось цифровой камерой. Поскольку начальная вязкость должна быть низкой, чтобы не блокировалось сопло распылителя, полученные таким образом капли начали высыхать, что приводило к увеличению размера сфер вплоть до полимерации фурфуролового спирта (более 4 дней после образования сфер). Также отмечалось, что температура сушки сфер могла применяться как средство контроля за их размером. Так, формирование сфер в течение 3 дней при температуре 220°C позволила в большей степени сохранить первоначальный размер, чем при 150°C. После этого сферы подвергались карбонизации при

температуре 550°C в токе азота, в ходе которой удалялся ПАВ, а полифурфуриловый спирт конвертировался в углерод. Синтез TiC-сфер проходил при температуре 1450°C в течение 5 часов в атмосфере аргона. В результате образовывались мезопористые сферы (удельная площадь поверхности 267 м²/г) из карбида титана, состоящие из частиц около 30-50 нм. Таким образом, распределение диаметра сфер можно было контролировать путем регулировки времени старения и температуры сушки. Сферы представляли собой связь кристаллитов карбида титана с нанокристаллической сетью углерода, что обеспечивало достаточную прочность, чтобы сохранить сферическую морфологию. Также этой группой учёных по аналогичной методике получен материал на основе карбида титана и графена [176]. Ламеллярная форма графеновых листов имела темплатный эффект для роста частиц TiC, образуя пластинчатую форму керамических зерен после термической обработки при температуре 1450°C.

Таким образом, можно делать вывод, что золь-гель технология в сочетании с использованием полимерного источника углерода позволяет задавать характеристики конечного продукта на этапе синтеза прекурсоров с необходимыми свойствами. Этой проблеме во многом посвящена данная работа.

1.10. Методы получения тонких плёнок карбида титана

В связи с тем, что карбид титана обладает высокой твердостью и низким коэффициентом трения по стали, он является востребованным для применения в экстремальных окружающих условиях, в частности, в подшипниках и трущихся поверхностях, при производстве термоядерных реакторов [177–179]. Также карбид титана является привлекательным в качестве эмиттера для создания органических светодиодов, благодаря хорошей электрической проводимости и низкой работе выхода [180–182]. Уделяется высокое внимание к покрытиям из карбида титана на биоматериалах, особенно на

титановых сплавах, в связи с его потенциальным применением в биотрибологической области [183, 184]. В частности, в работе [177] авторы получали покрытие карбида титана методом импульсно-лазерного осаждения (PLD) на диски из нержавеющей стали и исследовали их механические и трибологические свойства в зависимости от условий нанесения. При использовании данного метода температура подложки не поднималась выше 500°C, что положительно сказывалось на свойствах изделия из нержавеющей стали, так как при нанесении покрытий при высоких температурах может происходить деформация и/или потеря механических свойств стального изделия. Формирование покрытий проводилось при комнатной температуре и при 300°C. Получение плёнки толщиной 200 нм протекало в течение около 5 часов. Тесты показали, что свойства осаждаемой плёнки зависели и от твердости субстрата, и от температуры синтеза. Было показано, что плёнки с лучшими трибологическими свойствами получались при комнатной температуре на закаленной стали. Также применяют метод газофазного осаждения (CVD) [178, 185, 186]. В качестве реагентов при этом применялись тетрахлорид титана и метан. Газовая смесь подавалась в печь, нагретую до 900-1000°C. Авторы отмечали, что стальные изделия, на которые наносятся покрытия, предварительно должны быть закалены. Также был синтезирован тетранеопентилтитан ($\text{Ti}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$) в качестве металорганического прекурсора для МОСVD [185]. В данном случае плёнки TiC осаждали на закалённое стекло Pyrex при температуре 150°C. Больших успехов добилась научная группа Баклановой Н.И. [186] по получению карбида титана на промышленных углеродных волокнах. Металлический титан и фреоны помещались в кварцевый реактор. Синтез проводился при 1300 К в течение 0,5-1 часа и давлении 10 Па. Затем следовала термообработка в при температуре 1300 К в течение 0,5 часа в вакууме. Кроме того, покрытия карбида титана получали методом вакуумно-плазменного напыления [179]. Они имели толщину от 286 до 390 мкм, шероховатость от 5,1 до 6,6 мкм,

микротвердость по Виккерсу HV300 в диапазоне от 796 до 958 и поверхностную твердость по Роквеллу R15N от 38 до 70. Также при комнатной температуре можно получать плёнки карбида титана, применяя установку типа плазменный фокус, где в качестве центрального полого анода используется титан, а рабочим газом служит аргоно-ацетиленовая смесь [182]. Осаждение проводилось на хорошо полированную подложку из нержавеющей стали. В результате на подложках формировался поликристаллический карбид титана. На титановых сплавах получали карбид титана методами импульсно-лазерного осаждения и в цементационной печи [183, 184]. В первом случае образовывалась смесь из TiC, Ti₂O₃, TiO₂, TiO на поверхности, во втором случае формировался только микропористый слой карбида титана. Имеются работы, направленные на получение высокотвердых и износостойких совместных плёнок карбида титана и алмазоподобного углерода (TiC/a-C:H или TiC/DLC diamond-like carbon) [187–190]. При получении покрытий применялись физические методы осаждения: магнетронное напыление [187, 190], индуктивно-связанная плазма [188] и катодно-дуговое осаждение [189]. Осаждение проводилось на монокристаллический кремний (100). Полученные покрытия обладали высокой твёрдостью и низким коэффициентом трения при оптимальном 40 ат.% содержании титана в плёнке [187]. В работе [188] также утверждали о сильном влиянии количества карбида титана на свойства получаемого покрытия. В статье [189] говорится, что удалось добиться увеличения твердости с 27 до 34 ГПа, а в [190] были определены трибологические характеристики покрытий. Тонкие плёнки карбида титана и карбида тантала на диоксиде алюминия, полученные методом физического осаждения, могут выступать в качестве перспективной термодпары для работы в вакууме или инертной атмосфере [191]. Интерес представляют композитные твердые покрытия: многослойные TiC/Cr₂₃C₆ [192], TiC/TiB₂ на поверхности Ti6Al4V [193], синтезированные методом PIRAC (powder immersion reaction assisted coating), и покрытия TiC/Fe, полученные методом реактивного

плазменного напыления [194]. Применяя лазерное излучение формировались покрытия на титанановой подложке из смеси металлического титана (5, 10, 15 и 20 масс.%) и углеродных нанотрубок [195]. Данное покрытие демонстрировало высокую твердость и отличную износостойкость благодаря усилению дендритной сетью карбида титана, а с увеличением содержания титана растёт микротвёрдость покрытия с 382 HV5 (5 масс.%) до 1125 HV5 (20 масс.%).

Как видно, все отмеченные методы имеют сложное аппаратное оформление. При этом одним из перспективных методов получения тонких плёнок карбида титана является золь-гель технология. Был предложен метод получения защитных покрытий на углеродных волокнах путем восстановления диоксида кремния и диоксида титана на их поверхности [196]. Для получения диоксида кремния применялись тетраэтоксисилан, этанол, вода и соляная кислота, соотношение компонентов составляло 1:4:10:0,4, соответственно, диоксид титана получали из тетрабутоксититана, ацетилацетона и бутанола (соотношение 2:1:6), а гидролиз инициализировался добавлением соляной кислоты и этанола (соотношение 2:3). Так были получены отдельные золи и смешанный состав (соотношение Si:Ti=8:1,3). Покрытия на углеродных волокнах получали методом dip coating, время нанесения составляло 15 с. Затем проводилась сушка в течение 30 минут при комнатной температуре. Оксидный слой формировался при нагреве до 1000°C и выдержке в течение 30 минут. Карбидные покрытия образовывались при температуре 1450°C в токе аргона. Так были получены покрытия разного состава и наблюдалось повышение окислительной стойкости углеродных волокон при применении карбида кремния. Добавление карбида титана к карбиду кремния не приводило к существенному повышению окислительной стойкости. Следует отметить, что в результате происходило расходование некоторого количества этого волокна, что могло отрицательно сказаться на его свойствах.

Актуальной задачей является разработка новых подходов к получению карбидных покрытий при относительно низких температурах без повреждения структуры подложки. Карбид титана в сочетании с кремнием также является перспективным анодным материалом для литиевых аккумуляторов [197, 198]. Формирование такого материала проводили с применением золь-гель метода. Золь Li-Ti-O образуется из органометаллических соединений титана и лития. К нему добавляли порошок кремния и поливиниловый спирт для получения плёнки методом spin-coating на медных подложках. После высыхания проводили синтез TiC в цементирующей печи при 700°C и так формировались тонкие плёнки толщиной порядка 500 нм. Полученный анод обладал ёмкостью порядка 1000 мА·г⁻¹. Данный подход позволил снизить температуру синтеза покрытий из карбида титана, но аппаратное оформление при этом усложнилось. В работе [199] приводится метод получения плёнок оксикарбида титана золь-гель методом на пористом оксиде алюминия, источником углерода при этом выступала сахароза. Как видно, карбид титана в этих условиях получен не был.

Таким образом, наблюдается высокий интерес к плёнкам карбида титана, но обычно их получение требует сложного аппаратного оформления. Золь-гель метод при этом является одним из наиболее перспективных. Так, применение в качестве прекурсоров гидролитически активных алкоксоацетилацетонатов титана позволяет контролировать их реакционную способность, реологические свойства их растворов в процессе гидролиза и поликонденсации, а также задавать требуемые характеристики формируемых тонких плёнок карбида титана.

1.11. Методы получения керамики и композиционных материалов на основе карбида титана

Применение керамики было реализовано в различных промышленных областях, где ранее не могли быть использованы традиционные материалы.

Керамические материалы обладают превосходной термостойкостью и удельной прочностью, а также в связи с высокой твёрдостью значительной изностойкостью, проявляют хорошие антикоррозионные свойства. Но требования к материалам постоянно растут, поэтому актуальной проблемой является разработка новых более эффективных технологий их изготовления. Традиционно востребованными методами консолидации является холодное прессование с последующим спеканием и горячее прессование. Для получения керамики часто используют предварительные операции – механоактивацию и/или механосинтез, последующее горячее прессование или искровое плазменное спекание. Механоактивацию и механосинтез проводят в планетарных и струйных мельницах разных конструкций [13, 200]. При ударном истирании частиц происходит накопление дефектов в их структуре, что ведёт к фазовым превращениям и возможной аморфизации исходных веществ. Механоактивация происходит, когда рост количества дефектов становится выше скорости их исчезновения. Композит TiC/TiB_2 успешно получали методом механоактивации [201]. Как показано в работе, эффект предварительной механоактивации порошков титана, бора и углерода отражался в более тонкой микроструктуре и однородном распределении фаз, чем для керамики TiC/TiB_2 , полученной методом искрового плазменного спекания без предварительной подготовки. Для упрочнения керамики на основе карбида титана и её применения в режущих инструментах, абразивных материалах или подшипниках применяют связующие добавки, например никель. Но из-за его высокой стоимости идёт поиск альтернативных допантов. Таковыми могут быть железо и кобальт [202], также могут применять титан [203]. В работе авторами были получены методом механоактивации и последующего горячего прессования композиты $\text{TiC} - 10\% \text{ M}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ и Ni). По итогам, с использованием связующего компонента удалось понизить температуру уплотнения карбида титана с 1350°C до 1150 K . При искровом плазменном спекании к порошкам прикладывается одновременно

импульсный ток и давление, тем самым позволяя получать высокоплотные материалы. Данный метод позволяет получать ультравысокотемпературную керамику на основе нитридов, карбидов, боридов и силицидов циркония, титана, гафния и тантала, прозрачную керамику, наноструктурированные материалы и функционально-градиентные материалы [204]. При искровом плазменном спекании возможно одновременное реакционное спекание, то есть *in situ* синтез целевого продукта. Так из порошков ферротитана и сажи после предварительной механоактивации проводили *in situ* синтез карбида титана, упрочненного железом. При этом удалось достичь 99,2% от теоритической плотности [205]. Сложный композит $(\text{TiB}_2 + \text{TiC})/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ был получен в графитовом тигле при ступенчатом искровом плазменном спекании (скорость нагрева составляла $30^\circ/\text{мин}$ до 900°C и выдержка в течение 1 часа, затем нагрев до 1500°C и выдержка при этой температуре в течение 2 часов и давлении 25 МПа) порошков TiH_2 , B_4C , Si и графит [206]. Данный подход малоизучен и требует дополнительных исследований, в частности не проанализирована возможность реакционного спекания при карботермическом восстановлении диоксида титана в ходе термообработки под давлением высокодисперсной смеси « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ ».

В будущем будут эксплуатироваться газоохлаждаемые ядерные реакторы (GFR), ядро которых должно работать при температурах выше 800°C и до 1650°C при аварийных сценариях. Для работы в таких условиях подходят карбиды титана, циркония, кремния и тугоплавкие металлы: молибден или ниобий [207–209]. Для улучшения полезных свойств авторами был получен композит Mo – TiC методами холодного изостатического прессования при давлении 250 МПа в течение 1 минуты (до 60% относительной плотности) и горячего в течение 2 часов, давлении 160 МПа и температуре 1600°C [207]. Полученная керамика обладала температурными показателями, удовлетворяющими требованиям для работы в экстремальных условиях ядерного реактора. Композиты аналогичного состава и состава Mo – Nb – TiC,

полученные методом горячего прессования, могут применяться при производстве лопаток турбин [208]. Введение ниобия приводит к увеличению трещиностойкости при высокой температуре. Так, трещиностойкость для обоих указанных композитов выше, чем для индивидуальной TiC-керамики. Также была предложена методика совместного синтеза карбидов молибдена и титана золь-гель методом с использованием $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$ и активированного угля [209]. Доля молибдена, выраженная как отношение $\text{Mo}:\text{Ti}=0,1\div 1,6$, позволяла получить композит в виде субмикронных частиц карбида титана, содержащих диспергированные наночастицы Mo_2C . При соотношении $\text{Mo}:\text{TiC}=1,6$ был получен композит в виде субмикронных частиц Mo_2C , содержащих диспергированные наночастицы карбида титана. Следует отметить, что с целью снижения температуры синтеза и повышения дисперсности карбида титана целесообразно использовать полимерный источник углерода [133, 135, 169, 170, 173, 210].

Карбид титана может применяться для упрочнения металлов. При его добавлении в качестве 4-10% к меди происходило увеличение твердости при 600°C до 335 HV по сравнению со 175 HV для чистой меди при этой температуре [211, 212]. Достаточно 2% карбида титана в виде упрочняющей добавки к вольфраму, чтобы микротвердость по Виккерсу достигла 6 ГПа для образца, полученного при механическом легировании в течение 24 часов [213]. Возможно, это достигается благодаря образованию твердого раствора $(\text{Ti},\text{W})\text{C}$, который обладал более высокими механическими свойствами, чем TiC. Также карбид титана применяется для повышения функциональных характеристик композитов на основе железа [214–216]. Композиты Fe/TiC применяются в качестве материалов, стойких к эрозии и температурной усталости для производства высокопроизводительных инструментов, износостойких частей оборудования. Также известны композиты составов Al-TiC [217, 218], Mg/TiC [219, 220]. Включение керамического компонента,

повышало некоторые конструкционные параметры металлов, твердость, термостойкость, что расширяет области их применения.

Al_2O_3 -TiC композиты широко используются в качестве режущих инструментов для обработки твердой, высоколегированной стали или чугуна, из-за их высокой прочности, твердости, химической стойкости и превосходной износостойкости [221–224]. Добавление 30-40 масс. % карбида титана увеличивало твердость матрицы из оксида алюминия, а также повышало ударную вязкость. Данный композит необходимо получать при сравнительно низких температурах (до 1500°C), с целью предотвращения взаимодействия компонентов. Как правило, консолидацию выполняли с помощью горячего прессования, микроволнового синтеза [221] и искрового плазменного спекания [222]. С целью повышения трибологических характеристик композита при синтезе добавляли твердые смазывающие вещества CaF_2 , MoS_2 , BN [223, 224].

Перспективным типом высокотемпературных конструкционных материалов также является комбинация TiB_2/TiC [225–228]. Данный материал обладает высокой температурной и электрической проводимостью, что предполагает его потенциальное использование в высокопроизводительных электролизерах и в качестве катодов для ячеек Холла-Эру. Изготовление подобных композитов ограничивается высокой температурой плавления компонентов. В частности, авторы [225] получали их с помощью механосинтеза из Ti и B_4C или TiH_2 и B_4C . В результате им удалось получить композиционные нанопорошки TiB_2/TiC , минимальный размер частиц карбида титана для которых составляет около 8 нм. Также методом СВС и последующего компактированием из смеси Ti, B_4C и C был получен высокоплотный композит TiB_2/TiC [228] с плотностью 98% и микротвердостью 3200 кг/мм^2 , что сопоставимо с микротвердостью TiB_2 ($3200\text{-}3400 \text{ кг/мм}^2$) и выше, чем для монолитного TiC (3000 кг/мм^2). Применение B_4C , а не чистого B на 75% снижает стоимость синтеза.

Композит TiC-ZrC является перспективным для ультравысокотемпературных конструкционных применений, таких как режущие инструменты, детали реактивных двигателей, носового обтекателя и передних кромок спускаемых космических летательных аппаратов [229–231]. Такие материалы из порошков карбида титана и карбида циркония можно получить классическими методами: искровым плазменным спеканием [229] при температуре 1500-2300°C, механосинтезом в течение 10-24 часов [230]. Данные методы требуют большого количества энергии. Альтернативой является золь-гель метод с последующим карботермическим синтезом [231, 232]. Авторы использовали алкоксиды титана и циркония, а в качестве источника углерода применялся гидрохинон. Синтез проводили при 800-1600°C в аргоне или вакууме – при 1100°C начинается образование композита TiC-ZrC , а при 1600°C наблюдается небольшое присутствие моноклинной фазы ZrO_2 . С использованием искрового плазменного спекания при 2000°C полученная смесь карбидов титана и циркония (с мольным соотношением 1:1) была консолидирована до образования фазы TiZrC_2 [232]. Твёрдость полученного материала по Виккерсу составила 2444HV5.

Большой интерес научного сообщества вызывают композиты TiC-SiC . Среди структурной керамики карбид кремния заслуживает особого внимания за его высокую прочность и износостойкость при повышенных температурах, но он обладает низкой надёжностью в монолитном состоянии, поскольку ему присущи хрупкость и низкая вязкость разрушения. Кроме того, хрупкость и высокая твердость усложняют процесс обработки SiC -керамики, что в итоге отражается на конечной стоимости [233]. Добавление карбида кремния к матрице карбида титана повышает его трещиностойкость и величину ударной вязкости. С другой стороны, карбид титана в матрице карбида кремния приводит к увеличению плотности спеченного образца, а также происходит повышение прочности на изгиб. Основными методами получения такой керамики являются горячее прессование [234–236] и искровое плазменное

спекание [237–240]. В обоих случаях керамику получали в интервале температур порядка 1500-2000°C, варьируя соотношение карбидов. В некоторых случаях применяли алюминий в качестве связующей добавки. Однако, с целью получения материалов с равномерным распределением компонентов эти методы требуют предварительной подготовки порошка. В связи с этим, целесообразным является применение золь-гель метода, позволяющего достигать равномерного распределения компонентов [241], а затем консолидировать полученные нанопорошки [242]. В работе [242] авторы на первом этапе золь-гель методом получали пористый порошок карбида титана, а затем проводят его инфильтрацию раствором на основе тетраэтоксисилана. Далее следовало карботермическое восстановление с целью получения совместного пористого композиционного порошка TiC-SiC. Процедуру повторяли несколько раз. Затем методом искрового плазменного спекания формируется композит TiC-SiC. После серии из семи циклов заполнения для образцов наблюдалась максимальная плотность 99,5 % при содержании карбида кремния 39,7 %. Авторы отмечали, что карбид кремния способствовал уплотнению керамики при искровом плазменном спекании и препятствовал укрупнению частиц карбида титана.

Таким образом, анализ литературы свидетельствует о большом интересе с научной и практической точек зрения к композиционным материалам на основе карбида титана, а также к развитию подходов к их изготовлению. Как правило, большинство исследователей не уделяет большого внимания структуре используемых реагентов, их реакционной способности и реологическим свойствам их растворов при проведении синтеза карбида титана. В связи с этим актуальной задачей современной химии и материаловедения является установление зависимости структуры получаемых функционально-градиентных композитных материалов SiC/TiC от реакционной способности гетеролигандных прекурсоров $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x]$, определяемой составом координационной сферы и

кинетикой изменения реологических свойств их растворов в процессе гидролиза и поликонденсации. Кроме того, важной задачей является определение зависимости реакционной способности формируемых при золь-гель синтезе высокодисперсных смесей «TiO₂ – C» от структуры прекурсоров и условий их гидролиза.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Используемое оборудование

В ходе исследования применялось следующее оборудование:

1. Лабораторная посуда
2. ИК-спектрометр «ИнфраЛЮМ ФТ-08»
3. Вязкозиметр ротационный Fungilab Smart L, шпиндель L2, скорость сдвига 100 об/мин
4. Муфельная печь АВ Utenos Elektrotechnika
5. Муфельная печь СНОЛ-2.2,5.2/12,5-И1
6. Трубчатая вакуумная печь (рабочие температуры 20-1500°C)
7. Совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор SDT Q600
8. Растровый электронный микроскоп Carl Zeiss NVision40 (с системой энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments)
9. Сканирующий зондовый микроскоп Solver PRO-M (НТ-МДТ)
10. Адгезиметр Elcometer 107
11. Рентгеновский микротомограф высокого разрешения SkyScan 1172
12. Рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance
13. Измеритель удельной поверхности ASAP 2020 V3.04H (Micromeritics, USA)
14. Ртутный порозиметр AutoPore IV 9500 V1.07 instrument (Micromeritics, USA)
15. Пресс горячего прессования Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20
16. Установка искрового плазменного спекания «Spark Plasma Sintering System: SPS-515S» (производство Dr.Sinter-LABTM, Япония)
17. Просвечивающий электронный микроскоп JEM-100CX
18. Индукционная плавильная установка SP-15
19. Разрывная машина Shimadzu Autograph AG-X plus (50 kN)

20. Раман-спектрометр (Senterra «Bruker»)

2.2. Используемые реактивы

В качестве реагентов при проведении синтезов применялись следующие вещества: Тетрабутоксититан (ОС.Ч.)

1. Ацетилацетон (Ч.Д.А.)
2. Лак бакелитовый марки ЛБС-1 – раствор фенолоформальдегидной смолы резольного типа в н-бутаноле
3. Муравьиная кислота (Ч.Д.А.)
4. н-Бутанол (ОС.Ч.)
5. Этанол (ректификат)
6. Дистиллированная вода

2.3. Изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов титана с различной реакционной способностью при гидролизе

Получение растворов гетеролигандных гидролитически активных комплексов состава $[Ti(O_2C_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ проводилось в соответствии со следующей методикой. 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 L2 ротационного вискозиметра Fungilab Smart L (скорость сдвига 100 об./мин) и начинались измерения динамической вязкости. При этом изучалось влияние состава

координационной сферы комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$, их концентрации, а также соотношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ на кинетику изменения реологических свойств растворов прекурсоров в ходе их гидролиза и поликонденсации (табл. 3). Результаты изучения процесса гидролиза и поликонденсации комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ методом ротационной вискозиметрии позволили установить влияние состава их координационной сферы, концентрации в растворе и соотношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ на кинетику процесса гелеобразования, что в значительной степени определяет характеристики получаемых далее продуктов.

Таблица 3. Время достижения максимального значения динамической вязкости (при $c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ моль/л) или 300 сП (при $c(\text{Ti}^{4+})=0,50$ и $0,75$ моль/л) растворами комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ при гидролизе, а также нумерация экспериментов

$c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ моль/л			
$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,690}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,310}]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,650}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,350}]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,610}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,390}]$
44,43	29,0 (№1)	36,0 (№2)	70,0 (№3)
46,65	25,5 (№4)	35,5	66,0
48,87	25,5 (№5)	33,5	57,0
$c(\text{Ti}^{4+})=0,50$ моль/л			
$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,660}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,340}]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,640}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,360}]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,620}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,380}]$
9,68	18 (№6)	80 (№7)	113 (№8)
10,26	15 (№9)	56	102
10,85	12 (№10)	44	62
$c(\text{Ti}^{4+})=0,75$ моль/л			
$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,630}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,370}]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,617}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,383}]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,604}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,396}]$
7,93	31 (№11)	69 (№12)	165 (№13)
8,44	23 (№14)	45	95
8,92	19 (№15)	36	59

Как видно из кривых изменения динамической вязкости растворов прекурсоров во времени (рис. 12), при $c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ моль/л и

$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=44,43$ увеличение количества ацетилацетонатных лигандов в составе координационной сферы (эксперименты №1, 2, 3) приводит к замедлению процесса гелеобразования, т.е. максимальное значение вязкости (около 150 сП) достигается за большее время – при увеличении степени замещения алкоксильных фрагментов на хелатные с 7,75 ($[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,690}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,310}]$) до 9,75% ($[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,610}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,390}]$) оно увеличивается более чем в 2 раза (с 29 до 70 минут).

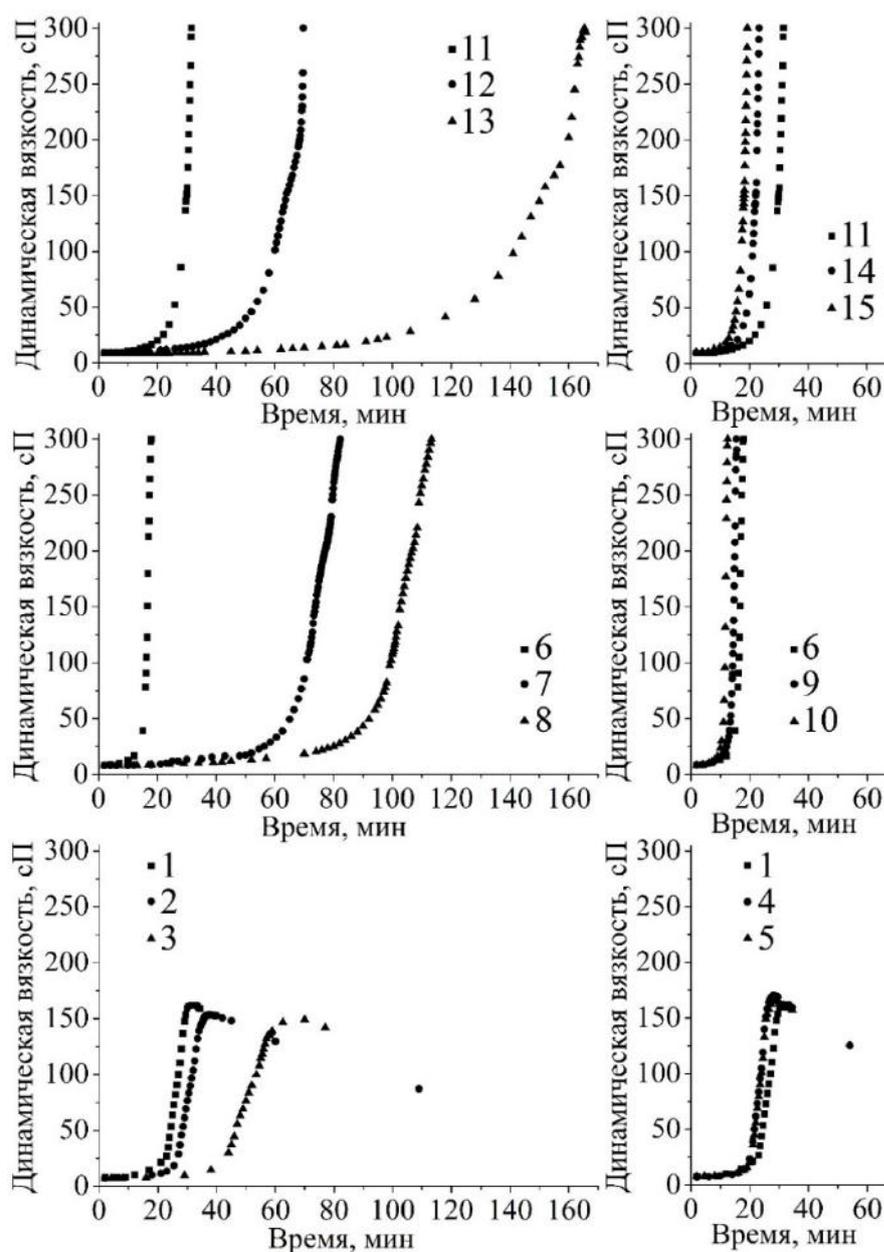


Рис. 12. Кривые изменения динамической вязкости растворов комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ во время гидролиза и поликонденсации (нумерация в соответствии с таблицей 3)

Следует отметить, что при достижении максимального значения динамическая вязкость данных растворов постепенно снижается, что говорит о формировании слабо связанной пространственной сетки, которая разрушается при вращении шпинделя вискозиметра и, вероятно, сопровождается коагуляцией. Увеличение соотношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ на 10% (с 44,43 до 48,87) при гидролизе комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,690}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,310}]$ (эксп. №1, 4, 5) приводит к ускорению процесса гелеобразования, но менее заметно, чем в случае изменения состава координационной сферы. При этом время достижения максимального значения динамической вязкости сокращается всего на 12% (с 29 до 25,5 минут), после чего также происходит постепенное разрушение геля.

Увеличение концентрации гетеролигандных комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ до 0,50 моль/л приводит к появлению существенных отличий в изменении реологических свойств их растворов при гидролизе. Так, после инициирования процесса гидролиза прекурсоров состава $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,660}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,340}]$, $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,640}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,360}]$ и $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,620}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,380}]$ при $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=9,68$ (эксп. №6, 7, 8) наблюдается ступенчатый рост динамической вязкости с образованием устойчивых вязких систем, не сопровождающийся необратимым разрушением пространственной сетки. При этом увеличение степени замещения алкоксильных групп на хелатные фрагменты с 8,5 до 9,5% приводит к существенному замедлению процесса гелеобразования, что связано с увеличением степени экранирования центрального атома и снижением реакционной способности комплексов при взаимодействии с водой, а время достижения растворами прекурсоров динамической вязкости 300 сП увеличивается более чем в 6 раз (с 18 до 113 минут). Увеличение соотношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ на 12% (с 9,68 до 10,85) при гидролизе комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,660}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,340}]$ (эксп. №6, 9, 10) в данном случае также ускоряет процесс гелеобразования, но менее существенно, чем изменение степени

экранирования лигандами катионов титана(IV). Так, время достижения растворами вязкости 300 сП сокращается на 33% (с 18 до 12 минут).

Дальнейшее увеличение концентрации комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ до 0,75 моль/л не приводит к принципиальным отличиям в изменении реологических свойств их растворов при гидролизе. Аналогично, при гидролизе комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,630}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,370}]$, $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,617}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,383}]$ и $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,604}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,396}]$ при $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=7,93$ (эксп. №11, 12, 13) с увеличением степени замещения бutoкси-групп на ацетилацетонатные с 9,25 до 9,9% замедляется ступенчатый процесс гелеобразования – время достижения динамической вязкости 300 сП увеличивается более чем в 5 раз (с 31 до 165 минут). Увеличение соотношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ на 12,5% (с 7,93 до 8,92) при гидролизе комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,630}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,370}]$ (эксп. №11, 14, 15) является менее существенным фактором ускорения процесса гелеобразования – время достижения растворами вязкости 300 сП сокращается почти на 40% (с 31 до 19 минут).

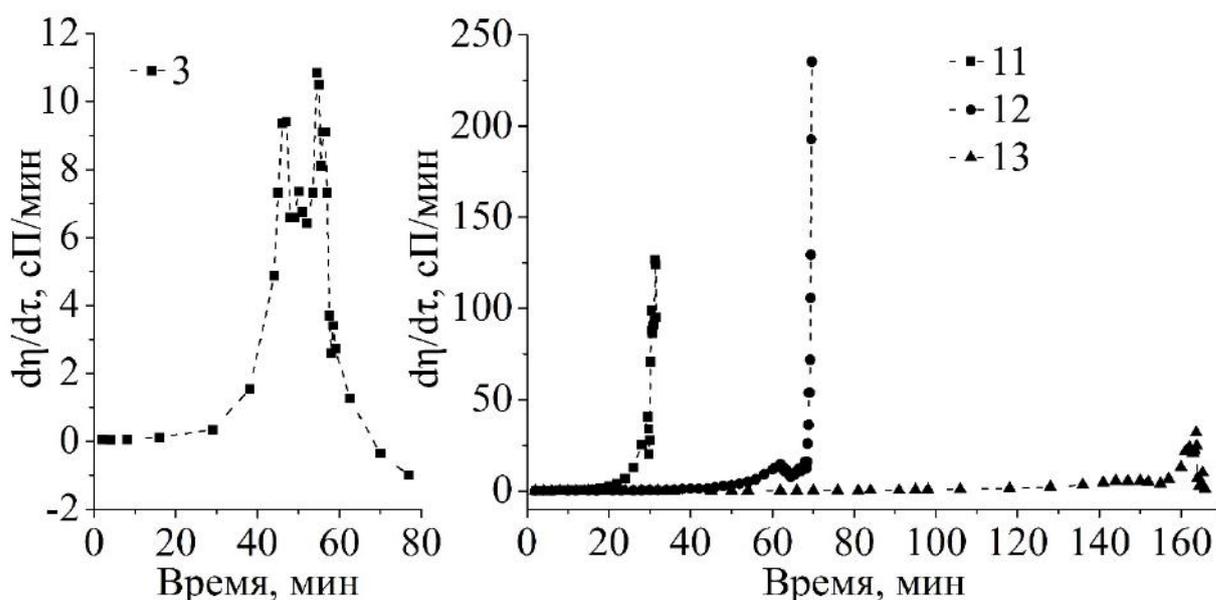


Рис. 13. Производные кривых изменения динамической вязкости растворов комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ во время гидролиза и поликонденсации (нумерация в соответствии с таблицей 3)

Дифференцирование кривых изменения динамической вязкости растворов комплексов при гидролизе (рис. 13) позволило наглядно оценить

изменение скорости данного процесса во времени, а также показать влияние концентрации данных прекурсоров. Для растворов с концентрацией комплексов 0,75 моль/л (эксп. №11, 12, 13) скорость гелеобразования во всём рассматриваемом диапазоне сохраняется положительной и резко растёт на второй ступени. В случае $c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ моль/л (в частности, эксп. №3) кривая производной также наглядно отражает многостадийность процесса гидролиза и поликонденсации. Как видно из графика, после достижения раствором максимального значения динамической вязкости и дальнейшего её снижения производная принимает отрицательное значение.

Процессы синтеза гетеролигандных комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ и их гидролиза, сопровождающегося увеличением динамической вязкости соответствующих растворов, контролировались с помощью ИК-спектроскопии (рис. 14).

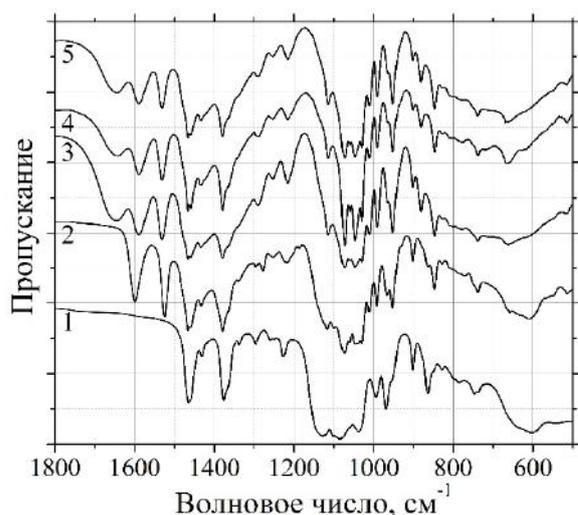


Рис. 14. ИК-спектры $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ (1), комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,617}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,383}]$ (2) и раствора прекурсоров после иницирования гидролиза ($n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=8,44$) при достижении им динамической вязкости 12 (3), 74 (4) и 300 сП (5)

Как видно из спектров, при добавлении к тетрабутоксититану ацетилацетона частичное замещение алкоксильных фрагментов на β -дикетонатные лиганды с образованием комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,617}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,383}]$ подтверждается появлением соответствующих полос поглощения с максимумами при 1525 и 1600 cm^{-1} , относящихся к колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ координированных хелатных групп. При последующем

добавлении к полученному раствору прекурсоров гидролизующего агента ($n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=8,44$) и достижении динамической вязкости 12 сП наблюдается появление более широкой полосы поглощения с максимумом

при 1650 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям $\delta(\text{НОН})$. При этом дальнейшее увеличение вязкости системы до 74 и 300 сП не приводит к существенным изменениям набора полос поглощения на ИК-спектре. Отмечается также, что после добавления к раствору комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,617}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,383}]$ воды имеет место смещение полос поглощения, относящихся к координированным ацетилацетонатным лигандам – bathochromный сдвиг полосы с максимумом при 1600 см^{-1} (до 1589 см^{-1}) и гипсохромный сдвиг полосы с максимумом при 1525 см^{-1} (до 1531 см^{-1}), что свидетельствует об изменении структуры координационных соединений в результате их гидролиза и поликонденсации.

В результате исследования было определено влияние состава координационной сферы и концентрации гетеролигандных комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$, а также соотношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ на различные этапы золь-гель синтеза высокодисперсного диоксида титана. В частности, увеличение степени замещения алкоксильных фрагментов на β -дикетонатные лиганды приводит к увеличению степени экранирования центральных атомов, что приводит к снижению реакционной способности синтезируемых гетеролигандных комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ по отношению к воде и проявляется в замедлении процесса гелеобразования их растворов при гидролизе и поликонденсации. В результате уменьшения соотношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ менее существенно, но также происходит снижение скорости гелеобразования растворов прекурсоров. При уменьшении концентрации комплексов в растворах до 0,25 моль/л изменение их динамической вязкости во времени проходит через максимальное значение, после чего начинает снижаться, вероятно, в связи с образованием слабо связанной пространственной сетки и имеющей место коагуляции.

2.4. Изучение процесса кристаллизации диоксида титана

Как видно из термограмм (рис. 15), нагревание ксерогелей, полученных на основе растворов комплексов с различным составом координационной сферы и при различных концентрациях катионов титана (IV), до 800°C сопровождается ступенчатой потерей массы.

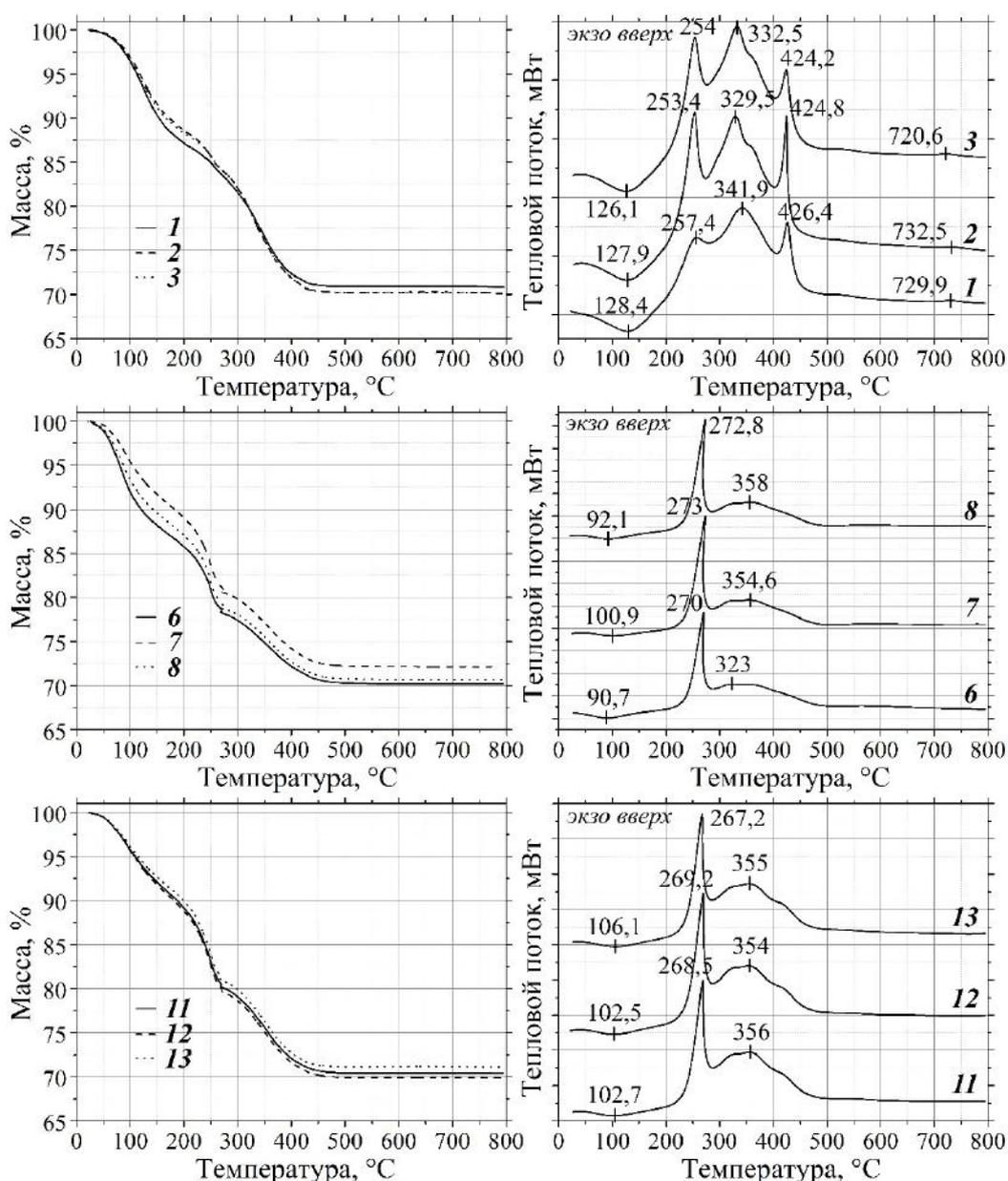


Рис. 15. Результаты синхронного ТГА/ДСК анализа ксерогелей, полученных на основе растворов комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ при изменяемом составе их координационной сферы (нумерация в соответствии с таблицей 3)

В интервале 20-200°C масса навески для всех образцов уменьшается на 10-14% и сопровождается эндотермическим эффектом, что связано с

испарением остаточного количества растворителя и удалением адсорбированных на поверхности порошков атмосферных газов. При этом максимум эндоэффектов для ксерогелей, полученных из более концентрированных растворов, смещён в область более высоких температур (около 127°C), что свидетельствует о существенно отличающейся микроструктуре данных порошков. В интервале температур $200\text{-}270^{\circ}\text{C}$ для ксерогелей, полученных из растворов с концентрацией комплексов $0,25$ моль/л, наблюдается потеря массы около $2,5\%$ и сопровождается экзотермическими эффектами средней интенсивности, связанными с окислением части органических компонентов.

Для ксерогелей, полученных из растворов с большей концентрацией комплексов, в данном температурном интервале имеет место более существенная потеря массы ($8\text{-}10\%$), сопровождающаяся интенсивными экзоэффектами. В области температур $270\text{-}400^{\circ}\text{C}$ для всех ксерогелей характерна очередная ступень потери массы ($8\text{-}12\%$), сопровождающаяся широкими экзотермическими эффектами сложной формы.

При дальнейшем нагревании порошков в интервале температур $400\text{-}450^{\circ}\text{C}$ наблюдается последняя ступень потери массы ($2\text{-}2,5\%$), на которой проявляется существенное отличие термического поведения ксерогелей, полученных на основе растворов с низкой ($0,25$ моль/л) концентрацией комплексов. Как видно из кривых ДСК, для данных ксерогелей в указанном температурном интервале наблюдается гораздо более интенсивный экзотермический эффект при сопоставимых значениях потери массы. Кроме того, для данных ксерогелей в области $720\text{-}735^{\circ}\text{C}$ наблюдается малоинтенсивный экзотермический эффект, вероятно, относящийся к фазовому переходу анатаз–рутил, который отсутствует на кривых ДСК ксерогелей, полученных на основе растворов с более высокой концентрацией комплексов.

Термическое поведение ксерогелей, полученных на основе растворов с различной концентрацией комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ и при варьировании соотношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ (рис. 16) в целом подобно вышеописанным экспериментам внутри серий. Общая потеря массы порошком при его нагревании в токе воздуха (250 мл/мин) до 800°C со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ составляет для всех порошков 27,5-30%.

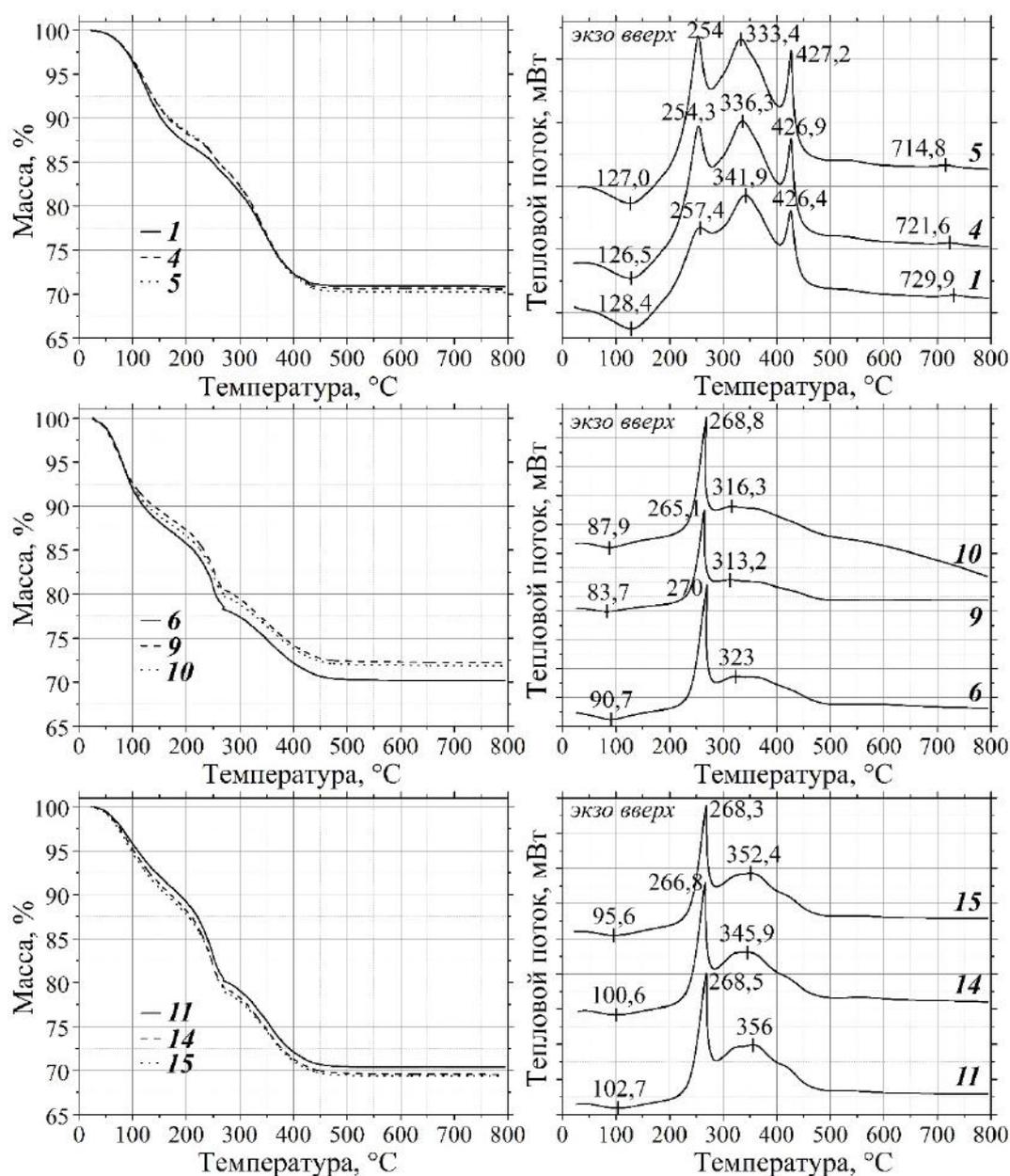


Рис. 16. Результаты синхронного ТГА/ДСК анализа ксерогелей, полученных на основе растворов комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ при изменяемом соотношении $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ (нумерация в соответствии с таблицей 3)

Таким образом было показано, что на термическое поведение ксерогелей более существенное влияние оказывает концентрация комплексов в растворах на стадии их гидролиза и поликонденсации нежели состав их координационной сферы или соотношение $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$.

Более подробно процесс кристаллизации диоксида титана, опираясь на результаты термического анализа, был изучен путём нагревания ксерогелей до различных температур в интервале 400-1200°C и последующим анализом кристаллической структуры и морфологии продуктов. Как видно из рентгенограмм (рис. 17), ксерогели, полученные на основе растворов с различной концентрацией комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$, после сушки при 120°C являются в значительной степени аморфизированными, хотя для всех наблюдается появление уширенных рефлексов, относящихся к кристаллической модификации анатаза. Повышение температуры с 400 до 700°C приводит к отчётливому формированию диоксида титана со структурой анатаза, что сопровождается укрупнением кристаллитов (L_{cp}) с 8 до 23 нм. Интересным является тот факт, что для порошка, полученного из разбавленного раствора комплексов ($c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ моль/л), при данной температуре уже появляются малоинтенсивные рефлексы, относящиеся к структуре рутила. Для порошков ксерогелей, полученных из более концентрированных растворов комплексов ($c(\text{Ti}^{4+})=0,50$ и $0,70$ моль/л), малоинтенсивные рефлексы фазы рутила появляются только при их нагревании до 800°C, когда для ксерогеля из разбавленного раствора уже происходит практически полный фазовый переход анатаз–рутил. Данный факт хорошо согласуется с результатами термического анализа, когда для ксерогелей, полученных на основе разбавленных растворов комплексов, в области 720-735°C наблюдается малоинтенсивный экзотермический эффект, вероятно, относящийся к фазовому переходу анатаз–рутил, который отсутствует на кривых ДСК ксерогелей, полученных на основе растворов с более высокой концентрацией комплексов. При нагревании до 1000°C 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°C.

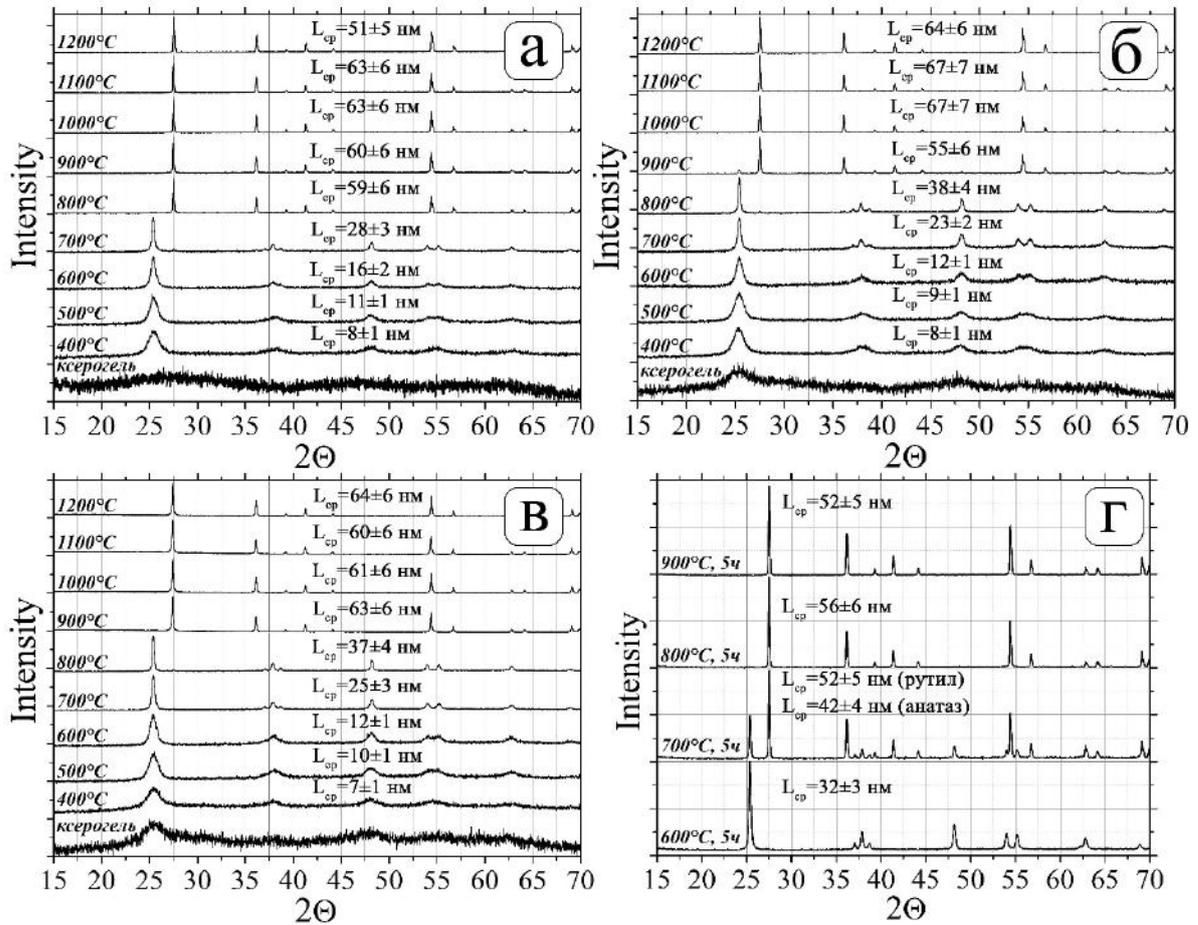


Рис. 17. Рентгенограммы ксерогелей до и после нагревания до различных температур (а – $c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ моль/л, состав комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,650}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,350}]$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+}) = 46,65$; б – $c(\text{Ti}^{4+})=0,50$ моль/л, состав комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,640}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,360}]$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+}) = 10,26$; в – $c(\text{Ti}^{4+})=0,75$ моль/л, состав комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,617}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,383}]$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+}) = 8,44$; г – $c(\text{Ti}^{4+})=0,75$ моль/л, состав комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,617}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,383}]$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+}) = 8,44$, выдержка при максимальной температуре 5ч)

С целью установления влияния времени термического воздействия на процесс кристаллизации диоксида титана и фазового перехода анатаз–рутил порошок ксерогеля, полученный на основе раствора комплексов состава $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,617}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,383}]$ при $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=8,44$ и $c(\text{Ti}^{4+})=0,75$ моль/л, подвергался термообработке при температурах 600-900°C (с шагом 100°) с выдержкой при максимальной температуре в течение 5 часов на воздухе. Как видно из рентгенограмм (рис. 17г), в результате прокаливания при 600°C

был получен однофазный продукт со структурой анатаза ($L_{\text{cp}}(\text{ан.})=32$ нм), которая при 700°C частично ($L_{\text{cp}}(\text{ан.})=42$ нм, $L_{\text{cp}}(\text{рут.})=52$ нм), а при 800°C полностью перешла в модификацию рутила ($L_{\text{cp}}(\text{рут.})=56$ нм). Таким образом было показано, что процесс фазового перехода анатаз–рутил является кинетическим и при увеличении времени термического воздействия возможно снижение температуры данного структурного превращения более чем на 100° .

Микроструктура порошков диоксида титана, полученного путём нагревания ксерогелей, образованных на основе растворов с различной концентрацией гетеролигандных комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$, до различных температур изучалась с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 18). Как следует из микрофотографий, все продукты, полученные при 700°C и имеющие кристаллическую модификацию анатаза, представляют собой агрегированные порошки, состоящие из частиц размером около 25 нм, что хорошо согласуется со значениями размеров кристаллитов (по данным РФА), т.е. частицы анатаза состоят из одного кристаллита. Повышение температуры синтеза до 800°C привело к формированию порошков с существенно различающейся микроструктурой. В частности, диоксид титана, полученный при прокаливании ксерогеля, сформированного на основе разбавленного ($c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ 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 ($L_{\text{cp}}=36$ нм), среди которых также наблюдается небольшое количество более крупных образований – размером около 100-200 нм. Все порошки, полученные при температуре 900°C , состоят из зёрен размером от 200 нм (при $c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ моль/л в растворе прекурсоров) до 1 мкм (при $c(\text{Ti}^{4+})=0,50$ и $0,75$ моль/л).

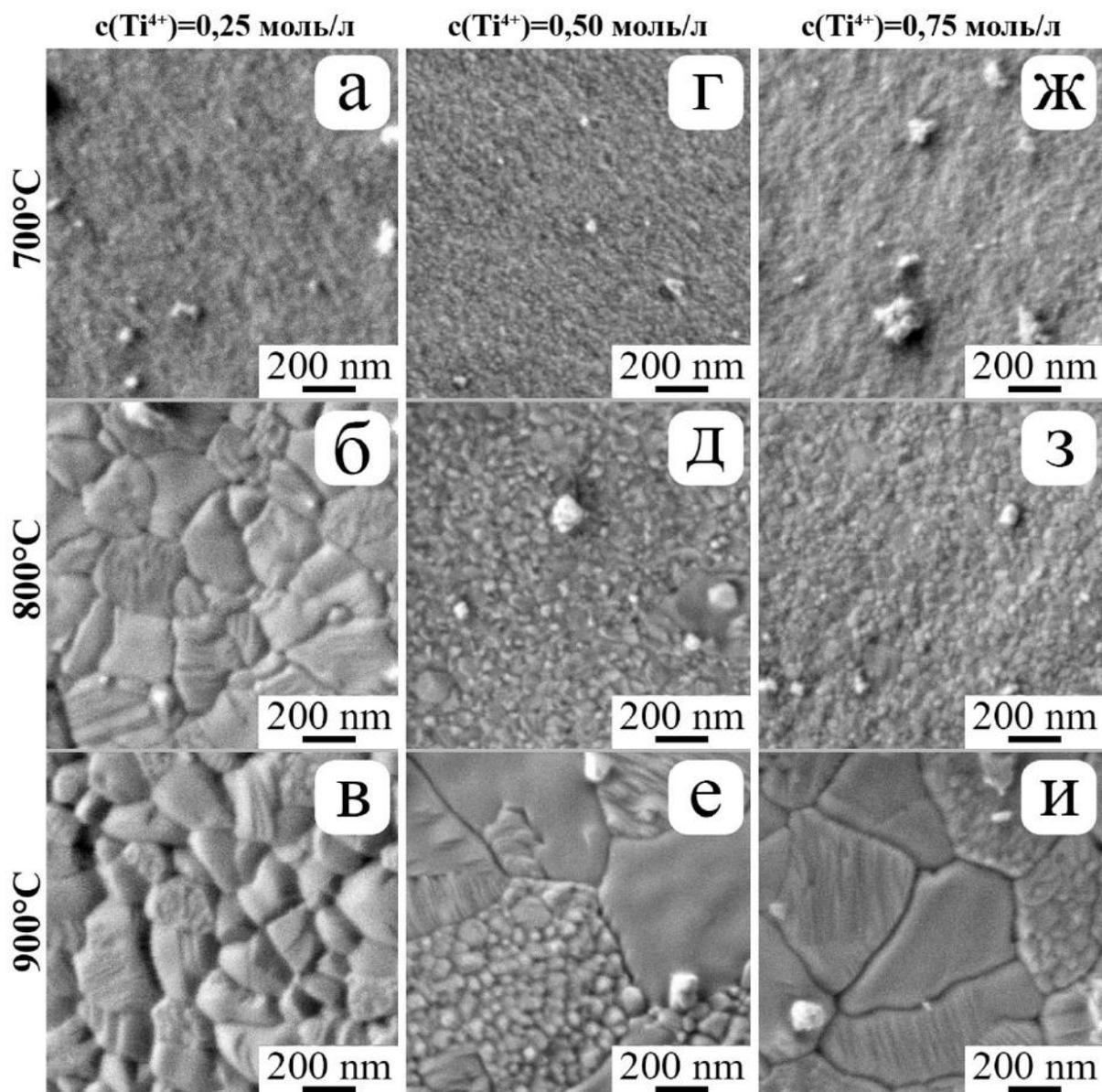


Рис. 18. Микрофотографии порошков диоксида титана, полученных на основе растворов с различной концентрацией прекурсоров при нагревании ксерогелей до различных температур; а, б, в – состав комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,650}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,350}]$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+}) = 46,65$; г, д, е – состав комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,640}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,360}]$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+}) = 10,26$; ж, з, и – состав комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,617}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,383}]$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+}) = 8,44$ (по данным РЭМ)

Обобщая результаты синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа ксерогелей, рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии полученных порошков диоксида титана, можно сделать вывод, что при фазовом переходе анатаз–рутил помимо изменения кристаллической структуры существенным преобразованиям подвергается и морфология

продукта – оксидные частицы срастаются в гораздо более крупные зёрна, также имеющие различную микроструктуру.

В результате показано, что ксерогелям, полученным на основе менее концентрированных растворов комплексов, также характерно значительно отличающееся термическое поведение на воздухе и более низкая температура фазового перехода анатаз–рутил (около 720-735°C). Показано, что процесс фазового перехода анатаз–рутил является кинетическим и при увеличении времени термического воздействия на ксерогель возможно снижение температуры данного структурного превращения более чем на 100°. Установлено, что при фазовом переходе анатаз–рутил помимо изменения кристаллической структуры существенным преобразованиям подвергается и морфология продукта – оксидные частицы срастаются в гораздо более крупные зёрна, также имеющие различную микроструктуру, что, безусловно, отражается на эксплуатационных свойствах синтезируемого диоксида титана.

2.5. Получение тонких плёнок TiO₂

Для изучения процесса формирования тонких плёнок диоксида титана был получен раствор гетеролигандных гидролитически активных комплексов состава $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,61}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,39}]$ ($c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ моль/л, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=18,69$) в соответствии с ранее описанной методикой, когда 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 понижению реакционной способности комплексов при последующем взаимодействии с водой.

После того как был изучен процесс гидролиза и поликонденсации на поверхность полированных монокристаллических кремниевых подложек при различных значениях динамической вязкости (7,5; 9,0; 10,5 и 12,0 сП) методом dip-coating наносились тонкие плёнки полученного раствора прекурсоров.

После инициирования в их объёме процессов гидролиза и поликонденсации происходило формирование пространственной сетки. Далее образцы в течение 60 минут находились на воздухе при 25°C для завершения процессов синерезиса геля и образования плёнки ксерогеля. На поверхность ряда образцов по аналогичной методике также был нанесён второй слой.

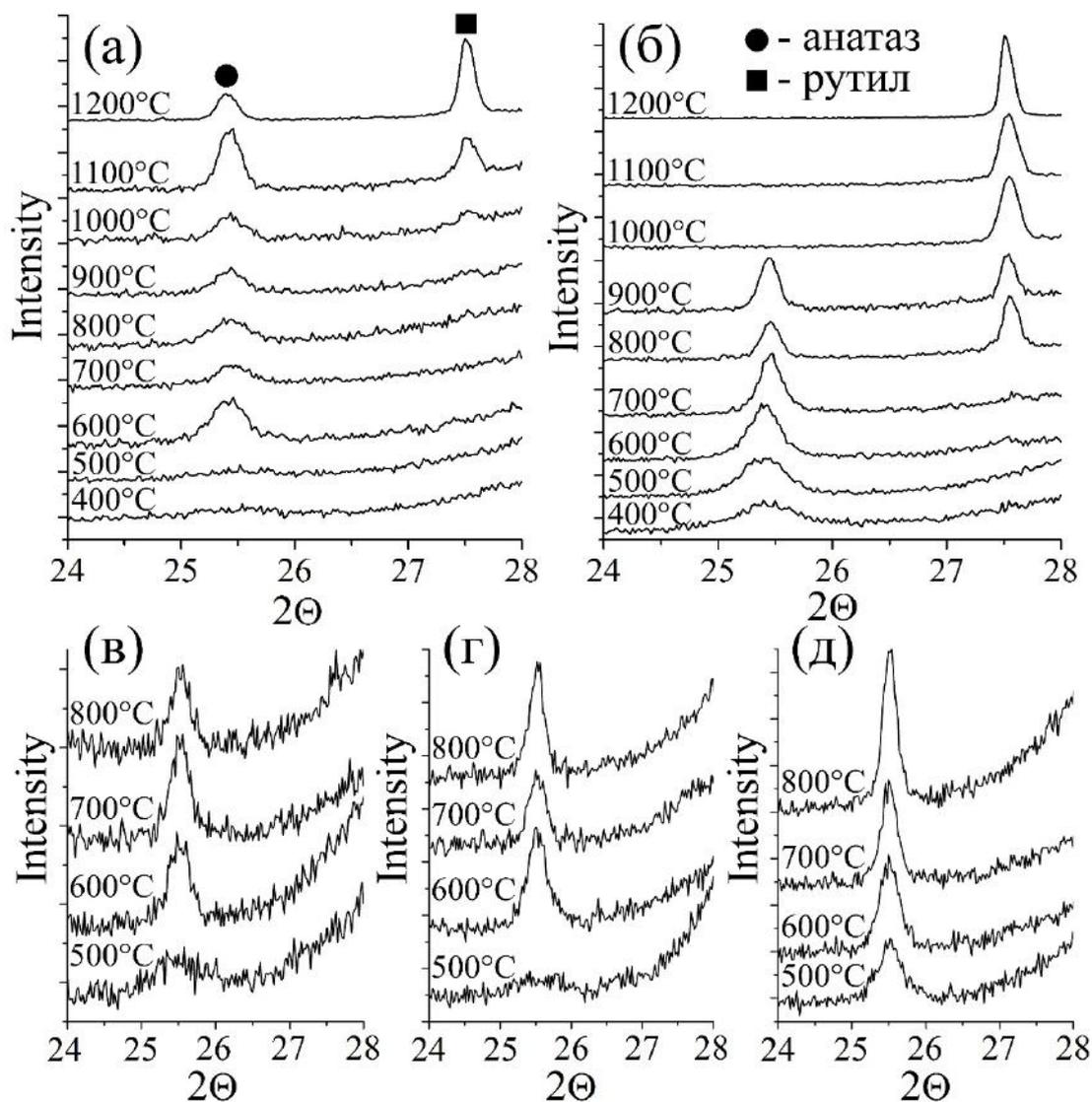


Рис. 19. Рентгенограммы одно- (а, в, г, д) и двухслойных (б) тонких плёнок диоксида титана, полученных при различных температурах кристаллизации и вязкости раствора прекурсоров (а, б – 7,5; в – 9,0; г – 10,5; д – 12,0 сП)

Для изучения процесса кристаллизации тонких плёнок диоксида титана образцы подвергались термообработке при различных температурах (400÷1200°C, шаг 100°) в течение 1 часа на воздухе. Кристаллическая структура поверхности полученных покрытий далее изучалась с помощью

рентгенофазового анализа (рис. 19). Как видно из рентгенограмм, в случае однослойных плёнок (толщина, по данным микроскопии, около 50 нм) отчётливое формирование кристаллической структуры анатаза наблюдается от 600°C.

Появление примеси фазы рутила в случае однослойных плёнок становится заметным от 900°C, что на 200° выше, по сравнению с фазовым переходом анатаз–рутил для порошка (рис. 19а). При этом доля фазы рутила с ростом температуры увеличивается, а фаза анатаза, что вызывает особый интерес, сохраняется в значительном количестве вплоть до 1200°C. При получении двухслойных тонких плёнок диоксида титана (толщина, по данным микроскопии, около 100 нм) картина существенным образом изменяется – заметное формирование кристаллической фазы анатаза происходит уже при 400°C, а примесь фазы рутила начинает проявляться при температуре 600–700°C. При 1000°C происходит полная трансформация в структуру рутила. То есть, для двухслойных плёнок ксерогеля термическое поведение очень сходно с поведением порошка. Таким образом, было показано, что увеличение толщины плёнки приводит к активизации процесса кристаллизации диоксида титана и значительному снижению температуры фазового перехода анатаз–рутил. Термообработка тонких плёнок ксерогеля, полученных с использованием раствора прекурсоров различной вязкости, в интервале температур 500÷800°C во всех случаях привела к формированию покрытий диоксида титана со структурой анатаза. При этом только для двух образцов (7,5 сП, 800°C; 9,0 сП, 700°C) наблюдается небольшая примесь фазы рутила, что может быть связано с наличием незначительных дефектов плёнок, полученных при их нанесении. Как видно из рентгенограмм, с увеличением вязкости раствора прекурсоров формируются оксидные плёнки, характеризующиеся более интенсивными рефлексами, что косвенно свидетельствует об увеличении их толщины. Также было показано, что при этом увеличивается и средний размер кристаллитов (табл. 4).

Таблица 4. 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			

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, можно сделать предположение, что в случае однослойных плёнок фазовый переход затруднён в связи с недостаточностью количества вещества по оси, перпендикулярной к поверхности подложки, необходимого для роста кристаллитов.

Микроструктура полученных тонких плёнок диоксида титана была изучена с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 20).

Как видно из микрофотографий, при температурах 400÷600°C формируются более плотные структуры со слабо выраженной текстурой. Повышение температуры до 700÷900°C приводит к образованию наноструктурированных плёнок с размером частиц около 30 нм, что хорошо согласуется с оценкой среднего размера кристаллитов, т.е. частицы оксида титана в данном случае, как правило, состоят из одного кристаллита. При повышении температуры в указанном диапазоне появляются поры размером

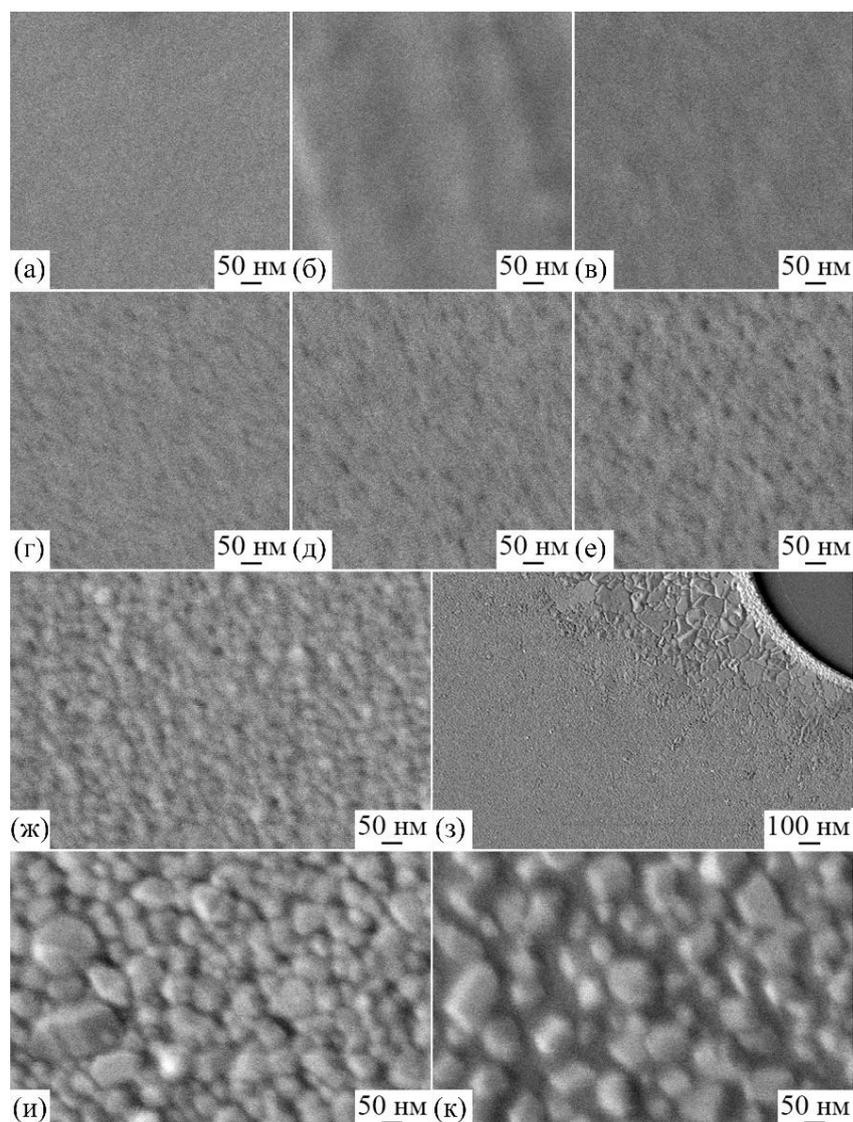


Рис. 20. Микрофотографии (РЭМ) тонких плёнок диоксида титана, полученных при различных температурах (а – 400; б – 500; в – 600; г – 700; д – 800; е – 900; ж, з – 1000; и – 1100; к – 1200°C)

также около 30 нм. При температуре 1000°C происходит формирование частиц среднего размера около 40 нм. При этом следует отметить, что на краю подложки, где возможно наличие дефектов в виде трещин и отслоений в виду формирования плёнки раствора прекурсоров избыточной толщины, имеет место градиент изменения микроструктуры – наблюдается постепенное увеличение размера частиц в сторону дефекта. Таким образом, можно предположить, что в области дефекта в виде отслоения формировалась плёнка ксерогеля большей толщины, что привело к фазовому переходу анатаз–рутил на данном участке, сопровождающемуся резким изменением микроструктуры

покрытия. Вероятно, вклад подобных областей на краю подложки отразился в появлении малоинтенсивного рефлекса на соответствующей рентгенограмме, относящегося к фазе рутила. Повышение температуры до 1100°C приводит к дальнейшей трансформации микроструктуры плёнки. При этом наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам – около 60% частиц со средним размером около 40 нм равномерно распределены между более крупными частицами (100–150 нм). Результаты рентгенофазового анализа (исходя из соотношения интенсивностей рефлексов анатаза и рутила) позволяют говорить о том, что частицы меньшего размера имеют структуру анатаза, а более крупные – рутила. Повышение температуры до 1200°C приводит к дальнейшей эволюции микроструктуры поверхности. Во-первых, изменяется соотношение доли высокодисперсных (анатаз) и более крупных частиц (рутил). Кроме того, начинает проявляться поверхность подложки, что может быть связано с размягчением приповерхностного слоя диоксида кремния, приводящим к частичному внедрению в его объём частиц TiO_2 .

Таким образом, результаты растровой электронной микроскопии наглядно отражают существенное изменение микроструктуры плёнки диоксида титана в результате фазового перехода анатаз–рутил, а также подтверждают интенсификацию данного процесса при увеличении толщины покрытия.

Результаты сканирующей зондовой микроскопии (рис. 21) также 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. При этом шероховатость поверхности всех образцов не превышает 40 нм.

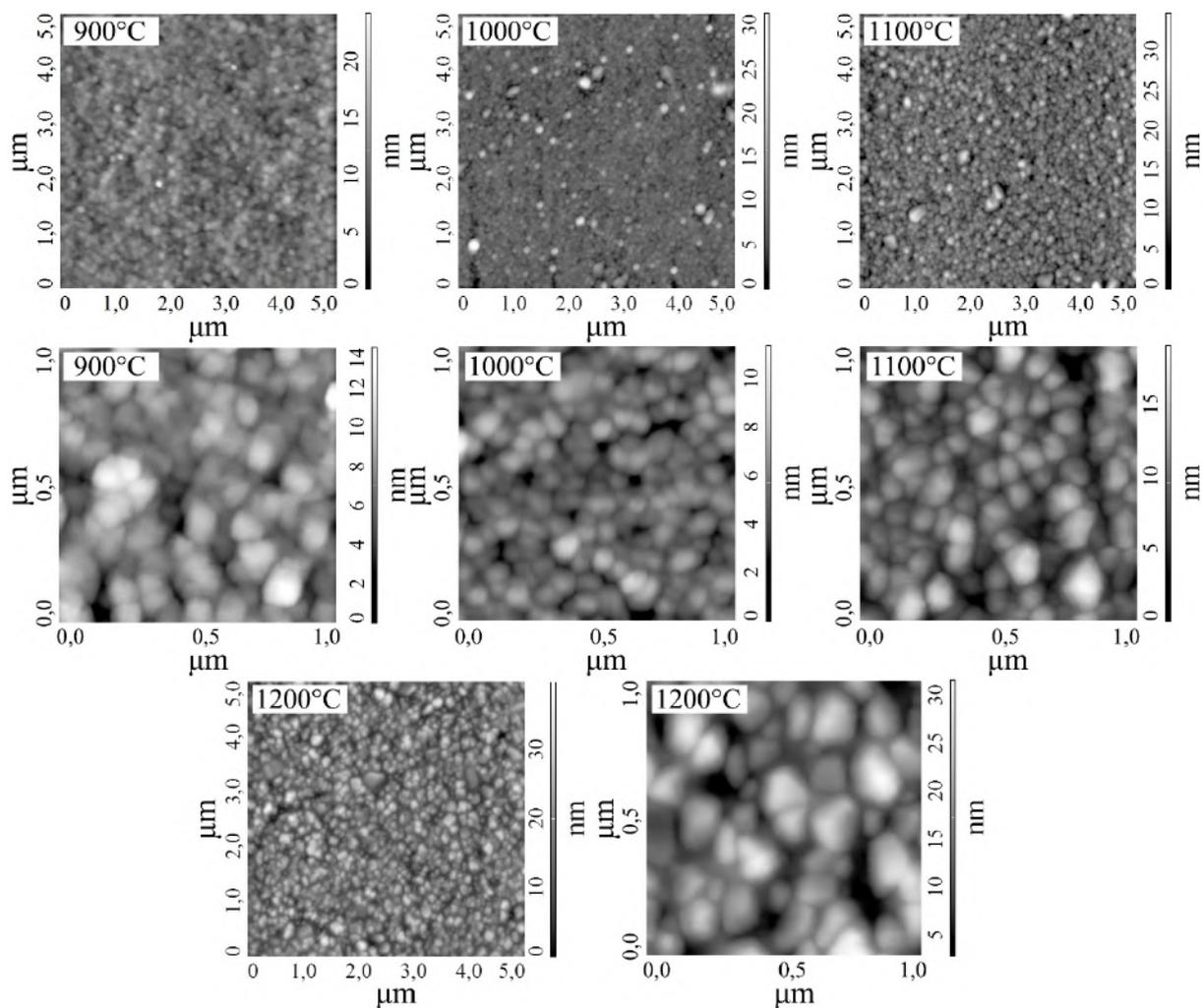


Рис. 21. Микрофотографии (СЗМ) тонких плёнок диоксида титана, полученных при различных температурах

Адгезия оксидных плёнок оценивалась стандартным методом поперечных насечек. В результате установлено, что полученные наноструктурированные плёнки диоксида титана относятся к максимальным классам адгезии по международным стандартам ISO (0) и ASTM (5B), а технология их нанесения может быть рекомендована производителям соответствующих структур.

В результате исследования с использованием растворов гетеролигандных прекурсоров $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,61}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,39}]$ различной вязкости методом dip-coating были получены одно- и двухслойные тонкие наноструктурированные плёнки диоксида титана, показано влияние толщины покрытия на температуру фазового перехода анатаз–рутил. Показано, что с ростом вязкости раствора комплексов в ходе их гидролиза и поликонденсации

происходит увеличение толщины получаемых тонких оксидных плёнок и формирование более крупных кристаллитов при термообработке в аналогичных условиях. Изучена эволюция микроструктуры плёнок TiO_2 в процессе кристаллизации и фазового перехода анатаз–рутил, когда имеет место резкое укрупнение размера частиц (в 2–3 раза), что следует учитывать при получении более эффективных тонкоплёночных устройств для солнечных батарей, фотокатализаторов, газовых сенсоров, а также других компонентов электроники и оптики.

Полученный по ранее описанной методике раствор алкоксоацетиацетоната титана состава $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,53}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,47}]$ ($c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ моль/л) применялся также для получения тонкоплёночных наноструктур диоксида титана на поверхности сенсорного датчика в качестве газочувствительного компонента для детектирования кислорода в газовой атмосфере. После добавления к раствору прекурсоров гидролизующего компонента ($n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=18$) инициировались процессы гидролиза и поликонденсации компонентов. Количество введённой воды соответствовало достаточно медленному гелеобразованию с целью сохранения динамической вязкости раствора прекурсоров на уровне 7,5 сП в течение последующего процесса нанесения тонкой плёнки на поверхность датчика. Данное покрытие наносилось методом *dip-coating* путём погружения и извлечения подложки из раствора комплексов со скоростью 0,5 мм/мин. После завершения процесса поликонденсации формировалась пространственная сетка геля, которая после 1 часа на воздухе при 25°C трансформировалась в тонкую плёнку ксерогеля. С целью кристаллизации оксидного покрытия далее проводилась термообработка при 500°C в течение 1 часа на воздухе. Поскольку ранее установлено [243], что нанесение второго слоя повышает газочувствительность тонких плёнок оксидов металлов на поверхности сенсорной керамической подложки с высокой шероховатостью (до 0,5-1 мкм), был нанесён 2-й слой оксидной плёнки по аналогичной методике. Также с

целью изучения влияния дисперсности и фазового состава на сенсорные свойства полученная при 500°C двухслойная оксидная плёнка далее подвергалась термообработке при 800°C в течение 1 часа.

На рентгенограммах образца, полученного при термической обработке при 500°C (1 и 2 слоя), помимо интенсивных рефлексов Al_2O_3 и Pt (от подложки из поликристаллического Al_2O_3 с платиновыми встречно-штыревыми электродами) присутствует едва заметный рефлекс с индексами

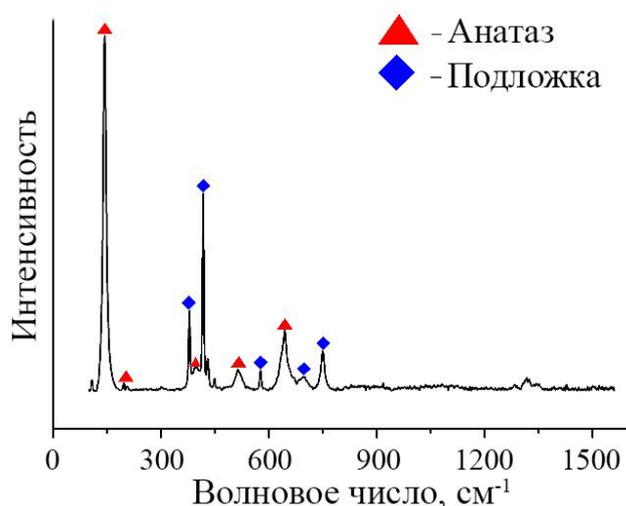


Рис. 22 Раман-спектр плёнки TiO_2 на подложке из $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$, полученной при температуре 800°C (1 ч)

1 0 1 фазы анатаза, вероятно, из-за высокой дисперсности частиц TiO_2 и малой толщины покрытия. При увеличении температуры кристаллизации до 800°C интенсивность данного рефлекса несколько увеличивается, отражений же, соответствующих решетке рутила, не зафиксировано. Отсутствие в данном случае фазы рутила,

подтверждалось и Раман-спектроскопией. Как видно на рисунке 22, на фоне спектра, соответствующего подложке, наблюдаются все пики кристаллической решетки анатаза: 144, 199, 395, 514, 644 (E_g , B_{1g} , A_{1g}/B_{1g} , E_g и E_g моды).

Растровая электронная микроскопия показала, что для нанесенных на поликристаллические подложки Al_2O_3 тонких пленок диоксида титана, полученных при 500°C, определить размер частиц не представляется возможным из-за их малых размеров. Для образцов же, полученных при температуре 800°C, формируются наноструктурированные покрытия (рис. 23), средний размер частиц составляет ~50 нм. При этом из-за больших перепадов

высот между зернами Al_2O_3 подложки присутствует некоторое количество разрывов TiO_2 -плёнки во впадинах.

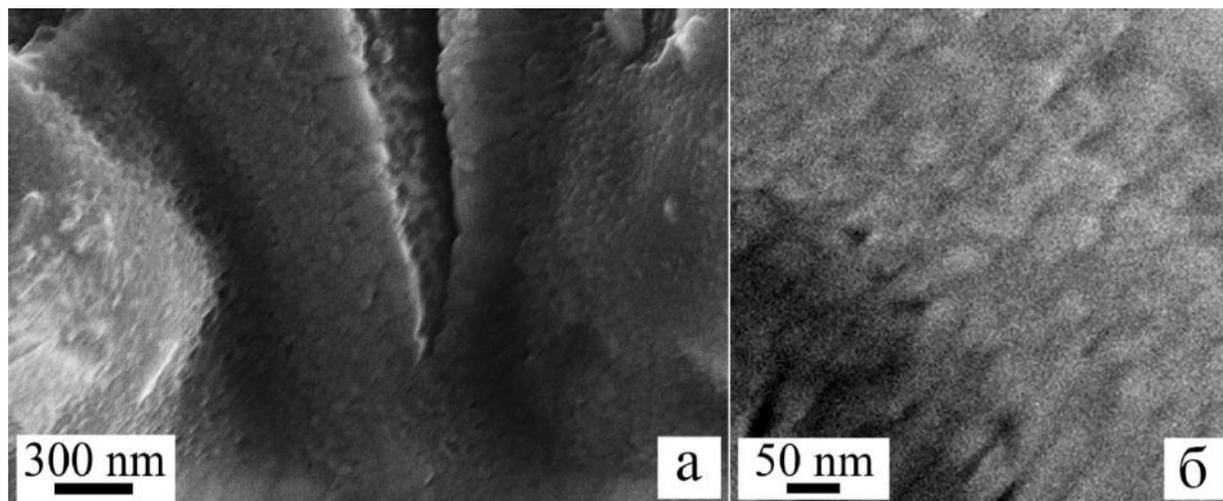


Рис. 23. Микроструктура тонких пленок TiO_2 на поверхности керамической сенсорной подложки, полученных в результате термической обработки образца при температуре 800°C (СЭМ)

Измерения сенсорных характеристик тонких оксидных плёнок проводились в специализированной газовой ячейке при нагревании образца в интервале температур $350\text{--}450^\circ\text{C}$ с помощью платинового микронагревателя, нанесённого на одну из граней датчика, и варьировании состава газового потока с применением автоматических контроллеров. При этом отклики вычислялись по формуле R/R_0 , где R_0 – электрическое сопротивление плёнки в среде аргона при определённой температуре измерений, R – сопротивление плёнки в потоке газовой смеси аргона с кислородом воздуха при такой же температуре.

Отклик на кислород удалось зафиксировать при трех рабочих температурах детектирования: 350 , 400 и 450°C . Как видно из результатов (рис. 24а), однослойная плёнка диоксида титана (500°C , 1 час) имеет достаточно большой отклик на кислород при 350°C на $1\% \text{O}_2$ – $3,89 \pm 0,05$, а при $15\% \text{O}_2$ – $6,37 \pm 0,02$. При этом с ростом температуры измерения до 450°C её чувствительность ощутимо снижается – для $1\% \text{O}_2$ в 2,2 раза, а при $15\% \text{O}_2$ в 2,8 раз. Анализ воспроизводимости сигнала (рис. 24б) свидетельствует о его стабильности при циклическом изменении состава газового потока.

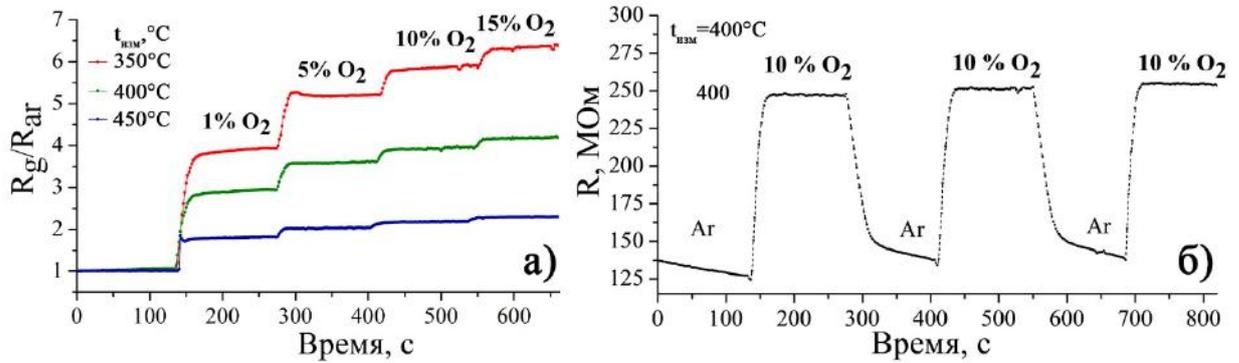


Рис. 24. Чувствительность (а) тонкой плёнки TiO_2 и воспроизводимость сигнала (б) при детектировании кислорода (1 слой, $500^\circ C$, 1 час)

Для двухслойного образца, кристаллизованного при $500^\circ C$ (1 ч), отклик R_{O_2}/R_{Ar} при рабочей температуре $350^\circ C$ на 1% O_2 составил $7,73 \pm 0,02$, а на 15% O_2 – $19,29 \pm 0,01$ (рис. 25а). При повышении рабочей температуры детектирования наблюдалось существенное уменьшение величины отклика на кислород во всем диапазоне концентраций. Так, при увеличении рабочей температуры детектирования до 400 и $450^\circ C$ отклик на 1% O_2 уменьшился на 12 и 40%, а на 15% O_2 – на 29 и 62%, соответственно. Видно, что при детектировании больших концентраций кислорода температура оказывает более значительное влияние, нежели при детектировании малых. Время отклика в зависимости от температуры детектирования не изменилось и составляло для всех рабочих температур (350, 400, $450^\circ C$) 22-25 с. Нанесение второго слоя диоксида титана существенно увеличивало газочувствительные свойства. Так, по сравнению с однослойной плёнкой для двухслойной при $350^\circ C$ фиксировался рост отклика при 1% O_2 в 2 раза и в 3 раза при 15% O_2 .

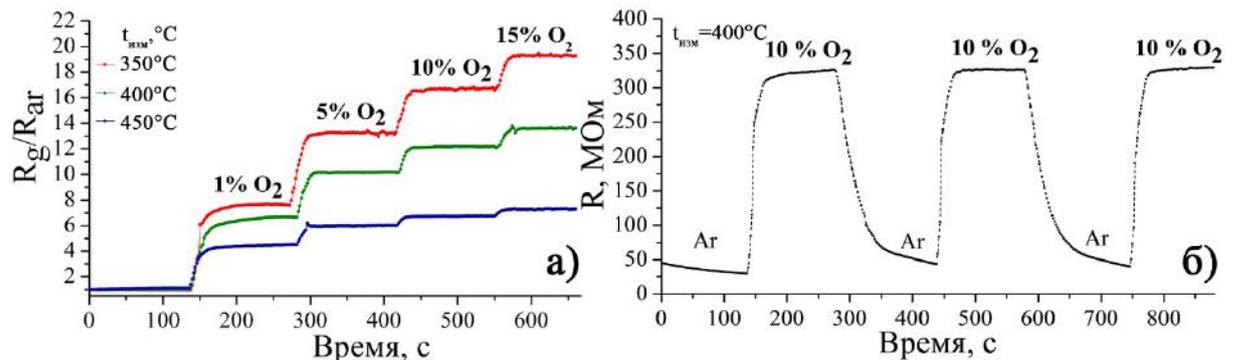


Рис. 25. Чувствительность (а) тонкой плёнки TiO_2 и воспроизводимость сигнала (б) при детектировании кислорода (2 слоя, $500^\circ C$, 1 час)

Двухслойная наноструктурированная плёнка TiO_2 , кристаллизованная на воздухе при температуре 800°C (1 ч), показала существенно меньшее значение отклика на кислород во всем диапазоне концентраций при трех рабочих температурах (рис. 26а). Изменение температуры детектирования не оказывает существенного влияния на величину отклика (отклик $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ на 1% O_2 составил $1,5 \pm 0,1$, а на 15% O_2 $1,99 \pm 0,1$). Таким образом, по сравнению с образцом, полученным в более мягких условиях (два слоя, 500°C , 1 ч), при рабочей температуре 350°C отклик $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ на 1% O_2 уменьшился 4,9 раз, а на 15% O_2 – более чем в 9,5 раз. Ухудшение сенсорных свойств тонкой плёнки TiO_2 после её дополнительной термообработки при 800°C , по-видимому, можно объяснить как увеличением размера частиц, так и частичным фазовым переходом анатаза в менее активный рутил, что подтверждается результатами исследований, приведёнными в начале данного раздела.

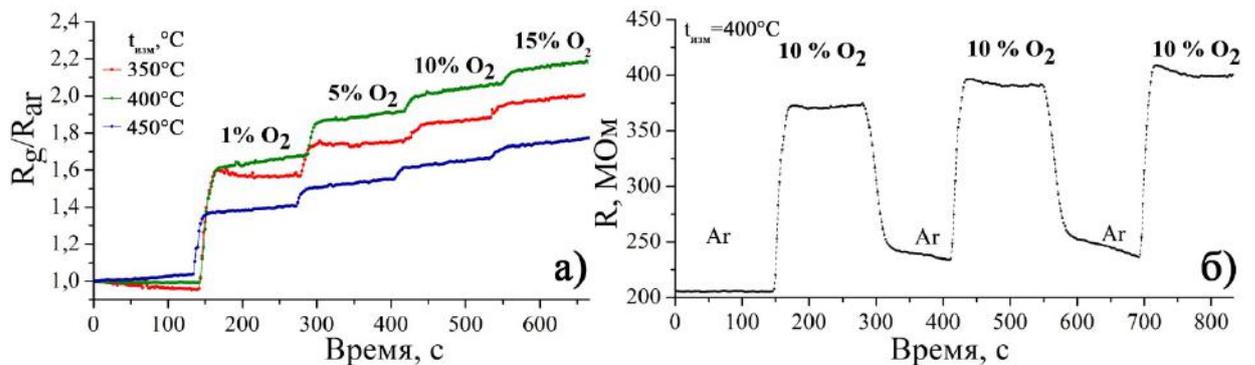


Рис. 26. Чувствительность (а) тонкой плёнки TiO_2 и воспроизводимость сигнала (б) при детектировании кислорода (2 слоя, 800°C , 1 час)

Полупроводниковые свойства TiO_2 дают возможность использовать его и при детектировании других газов-аналитов – окислителей (NO_2) и восстановителей (CO , H_2 , органические соединения). Проведенные эксперименты свидетельствуют, что некоторую чувствительность к H_2 , CO , CH_4 и NO_2 показал только образец, для которого кристаллизация сенсорного слоя TiO_2 из ксерогеля осуществлялась при температуре 500°C (2 слоя) на воздухе. Для него отклик на водород (100-2000 ppm) наблюдался при рабочих $T=350$, 400 и 450°C . При этом, повышение рабочей температуры не приводило

к существенному снижению величины. Так, при рабочей температуре 350°C отклик на 100 ppm водорода $R_{\text{air}}/R_{\text{H}_2}$ составил $1,26 \pm 0,1$, а на 2000 ppm – $2,53 \pm 0,1$. Образец продемонстрировал также небольшую чувствительность на 200 ppm CO (при $T=400$ и 450°C отклик $R_{\text{air}}/R_{\text{CO}}$ составил $1,7 \pm 0,1$), на 2000 ppm CH_4 (при $T=400$ и 450°C отклик $R_{\text{air}}/R_{\text{CH}_4}$ составил $1,35 \pm 0,1$), а на 100 ppm NO_2 отклик $R_{\text{NO}_2}/R_{\text{air}}$ при повышении рабочей температуры с 400 до 450°C снизился с $2,09 \pm 0,1$ до $1,38 \pm 0,1$.

Таким образом, было показано, что гетеролигандные комплексы титана класса алкоксоацетилацетонатов являются перспективными прекурсорами для получения тонкоплёночных наноструктур на основе TiO_2 в качестве рецепторных компонентов газовых сенсоров на кислород. Тонкая наноструктурированная пленка TiO_2 , полученная с применением золь-гель технологии при наиболее мягких условиях кристаллизации из ксерогеля (500°C , 1 ч, 2 слоя), показала высокую чувствительность и селективность при детектировании кислорода (1-15%, рабочие температуры 350-450°C) за счет повышенной дисперсности составляющих частиц. При этом, отмечено существенное уменьшение значения $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ по мере увеличения температуры детектирования с 350 до 450°C .

2.6. Изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов титана с различной реакционной способностью при гидролизе в присутствии полимерного источника углерода

С целью разработки методики направленного золь-гель синтеза высокодисперсного карбида титана был изучен процесс получения гетеролигандных комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ и определена зависимость кинетики их гидролиза и поликонденсации в присутствии полимерного источника углерода – фенолформальдегидной смолы. Растворы гетеролигандных гидролитически активных комплексов состава $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ получали по следующей методике. После добавления

к тетрабутоксититану необходимого количества ацетилацетона, что приводило к частичному замещению алкоксильных групп хелатными фрагментами и уменьшению гидролитической активности комплексов, к реакционной системе добавлялся бутанольный раствор фенолформальдегидной смолы. С целью предотвращения процессов высаливания к раствору фенолформальдегидной смолы добавлялась муравьиная кислота. Далее общий объем реакционной системы доводился до 50 мл путём добавления растворителя (н-бутанола), после чего по каплям добавлялся гидролизующий агент (раствор этилового спирта в воде; $\varphi(\text{H}_2\text{O})=50\%$). После полутора минут перемешивания всех компонентов в раствор погружался шпindel L2 ротационного вискозиметра (скорость сдвига 100 об/мин) и начинались измерения динамической вязкости. При этом изучалось влияние состава координационной сферы комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$, концентрации муравьиной кислоты, а также соотношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ на кинетику изменения реологических свойств растворов прекурсоров в ходе их гидролиза и поликонденсации (табл. 5). Измерения проводились в течение 200 минут. Концентрация комплексов титана для всех экспериментов составляла 0,75 моль/л.

Таблица 5. Время достижения динамической вязкости 40 сП растворами комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ при гидролизе в присутствии полимерного источника углерода, а также нумерация экспериментов

$n(\text{HCOOH})/n(\text{Ti}^{4+})=1$			
$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{2,05}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{1,95}]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{1,95}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{2,05}]$
1	11 (№1)	27 (№2)	34 (№3)
1,5	21 (№4)	61 (№5)	166 (№6)
2	88 (№7)	– (№8)	– (№9)
$n(\text{HCOOH})/n(\text{Ti}^{4+})=1,5$			
$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{2,05}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{1,95}]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{1,95}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{2,05}]$
1	7,5 (№10)	35 (№11)	47 (№12)
1,5	63 (№13)	67 (№14)	б/и (№15)
2	85 (№16)	– (№17)	– (№18)
$n(\text{HCOOH})/n(\text{Ti}^{4+})=2$			
$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{2,05}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{1,95}]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$	$[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{1,95}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{2,05}]$
1	21,5 (№19)	36 (№20)	45 (№21)
1,5	57 (№22)	120 (№23)	– (№24)
2	73 (№25)	– (№26)	– (№27)

прочерк означает отсутствие изменений динамической вязкости раствора в течение измерений

Результаты изучения процесса гидролиза и поликонденсации комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ методом ротационной вискозиметрии позволили установить влияние состава их координационной сферы, соотношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ и $n(\text{HCOOH})/n(\text{Ti}^{4+})$ на кинетику процесса гелеобразования, что во многом определяет характеристики получаемых далее продуктов. Как видно из кривых изменения динамической вязкости растворов прекурсоров во времени (рис. 27), при соотношениях $n(\text{HCOOH})/n(\text{Ti}^{4+})=1$ и $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=1$ увеличение доли ацетилацетонатных лигандов в составе координационной сферы (эксп. №1, 2, 3) приводит к замедлению процесса гелеобразования, время достижения динамической вязкости 40 сП увеличивается более чем в 3 раза (с 11 до 34 минут).

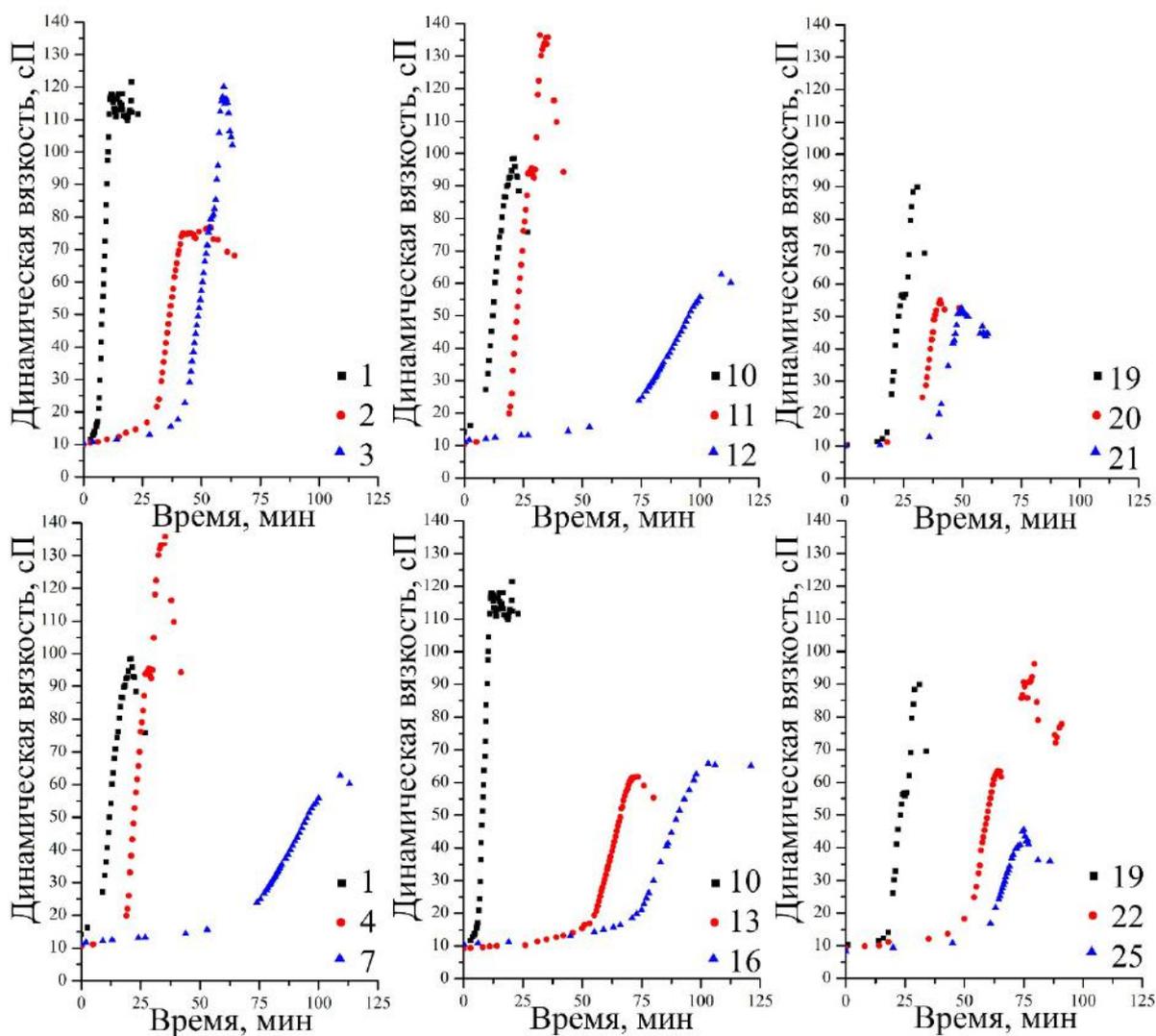


Рис. 27. Кривые изменения динамической вязкости растворов комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ во время гидролиза и поликонденсации в присутствии фенолформальдегидной смолы (нумерация в соответствии с таблицей 5)

После инициирования процессов гидролиза и достижения определённой вязкости для всех систем наблюдается стабилизация значения вязкости с последующим снижением, что может объясняться разрушением полимерной сетки, прочность которой понижается в связи с наблюдаемой коагуляцией.

Таким образом, было показано влияние состава координационной сферы комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ на их реакционную способность при взаимодействии с водой. Установлено, что с увеличением доли хелатных лигандов замедляется процесс гелеобразования, связанный с большей степенью экранирования катиона титана. С ростом соотношения $n(H_2O)/n(Ti^{4+})$ наблюдается замедление процесса формирования

пространственной сетки, чего не наблюдается в случае систем, не содержащих полимерный источник углерода. Вероятно, увеличение концентрации воды приводит к коагуляции и формированию твёрдой фазы, препятствующей образованию прочных гелей. Однозначно влияние концентрации муравьиной кислоты установлено не было. При этом, её присутствие во всех случаях препятствовало процессу высаливания фенолформальдегидной смолы.

После изучения процессов гидролиза и поликонденсации комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ в присутствии фенолформальдегидной смолы полученные гели подвергались ступенчатой сушке в интервале температур 70-120°C до прекращения изменения массы. В результате формировались ксерогели, которые далее применялись для получения высокодисперсных смесей « $\text{TiO}_2\text{-C}$ ». Для этого они подвергались пиролизу в трубчатой печи в условиях пониженного давления при температуре 600°C с выдержкой в течение 2 часов. Данный режим термообработки приводит к практически полной карбонизации органических фрагментов и позволяет сохранить высокодисперсное состояние компонентов, обеспечивающее их повышенную реакционную способность.

По данным РФА, полученные смеси « $\text{TiO}_2\text{-C}$ » являются высокодисперсными – наблюдаются уширенные рефлексы, относящиеся к диоксиду титана со структурой анатаза и средним размером кристаллитов 6 ± 1 нм (рис. 28). Рефлексов кристаллических форм углерода на рентгенограммах обнаружено не было. Следует отметить, что исследования по золь-гель синтезу диоксида титана (без добавления к реакционной системе фенолформальдегидной смолы) свидетельствуют о формировании в 5 раз более крупных кристаллитов TiO_2 при термообработке ксерогелей в атмосфере воздуха при 600°C. Таким образом, было показано, что формирующаяся при карбонизации смолы рентгеноаморфная углеродная матрица затрудняет процессы кристаллизации и укрупнения частиц диоксида

титана, способствуя образованию высокорекреационноспособной смеси «TiO₂-C» с равномерным распределением компонентов.

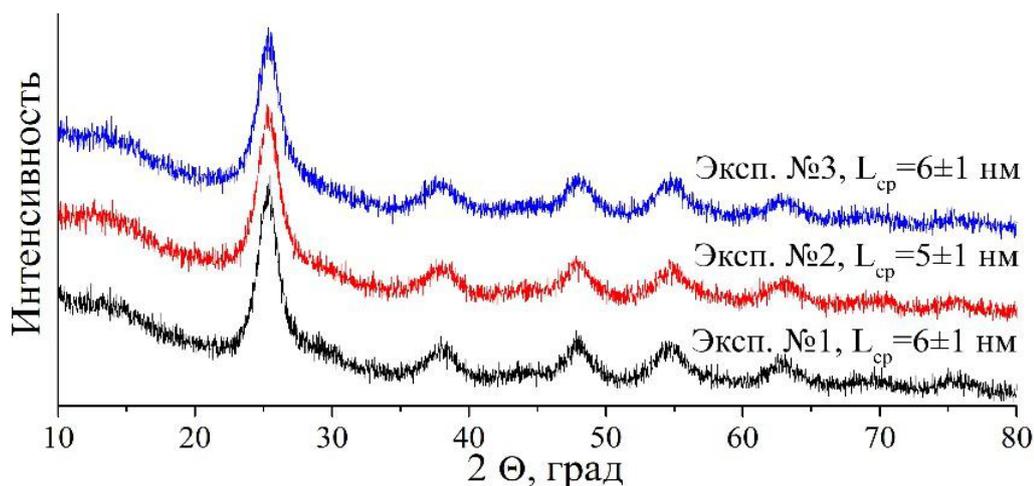


Рис. 28. Рентгенограммы полученных при 600°C высокодисперсных смесей «TiO₂-C» (нумерация в соответствии с таблицей 5)

По результатам термического анализа в токе воздуха (рис. 29), высокодисперсные смеси «диоксид титана – углерод» имеют интенсивный широкий экзоэффект в интервале температур 300-600°C, сопровождающийся потерей массы, связанной с окислением углерода. При этом Δm растет с увеличением C₅H₇O₂-лигандов в координационной сфере прекурсоров и соответствует 32, 33 и 35% для экспериментов №1, 2 и 3, соответственно (см. нумерацию в табл. 5). Данное содержание углерода соответствует теоритически необходимому (31,1 масс.%) для карботермического восстановления TiO₂ и синтеза карбида титана. Как видно из кривых ДСК, для порошка №2 наблюдается более узкий экзоэффект с максимумом при 474°C. Для порошков №1 и №3 максимальный тепловой эффект находится в более высокотемпературной области – при 507,6 и 493,3°C, соответственно. В интервале температур 200-300°C также имеется небольшая потеря массы для всех порошков (около 0,5%), связанная с удалением сорбированных газов.

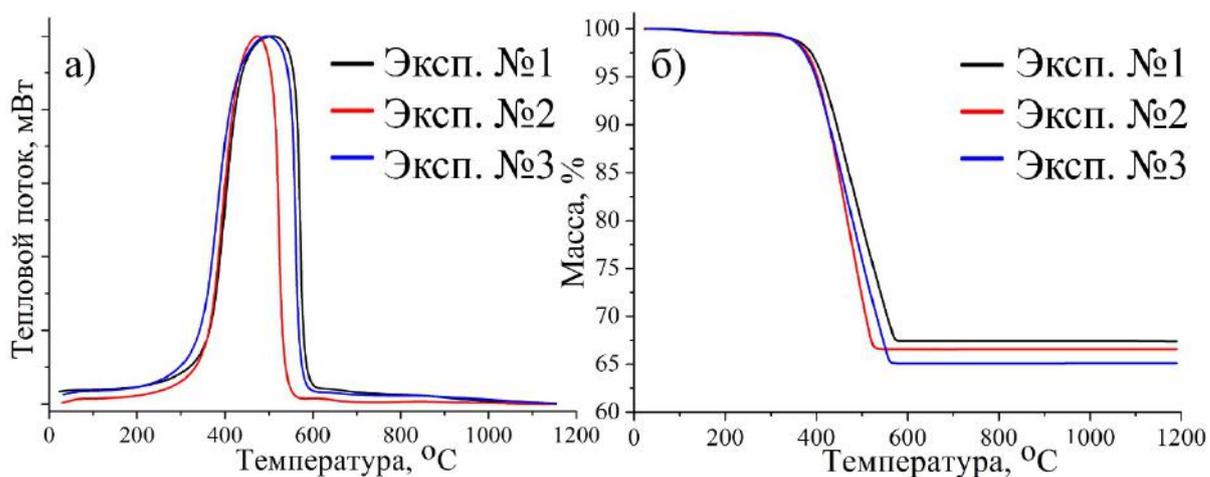


Рис. 29. Кривые ДСК (а) и ТГА (б) высокодисперсных смесей « $\text{TiO}_2\text{-C}$ » (нумерация в соответствии с таблицей 5)

Влияние состава координационной сферы прекурсоров и кинетики процесса гелеобразования их растворов при гидролизе на свойства формируемых высокодисперсных смесей « $\text{TiO}_2\text{-C}$ » также было изучено с помощью низкотемпературной сорбции азота (рис. 30а) и ртутной порометрии (рис. 30б). Так, для смеси « $\text{TiO}_2\text{-C}$ », полученной с использованием комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ с меньшим содержанием $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ -лигандов (эксп. №10) и, соответственно, большей гидролитической активностью, наблюдается большее значение удельной площади поверхности ($S_{\text{N}_2} = 75,66 \text{ м}^2/\text{г}$; $S_{\text{Hg}} = 12,96 \text{ м}^2/\text{г}$) и меньший средний размер пор ($D_{\text{N}_2} = 3,3 \text{ нм}$; $D_{\text{порHg}} = 169 \text{ нм}$). При увеличении содержания хелатных лигандов (состав комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{1,95}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{2,05}]$, эксп. №12) удельная площадь поверхности составляет 29,01 (сорбция N_2) и 5,75 $\text{м}^2/\text{г}$ (ртутная порометрия), а средний размер пор 3,6 нм (сорбция N_2) и 225 нм (ртутная порометрия).

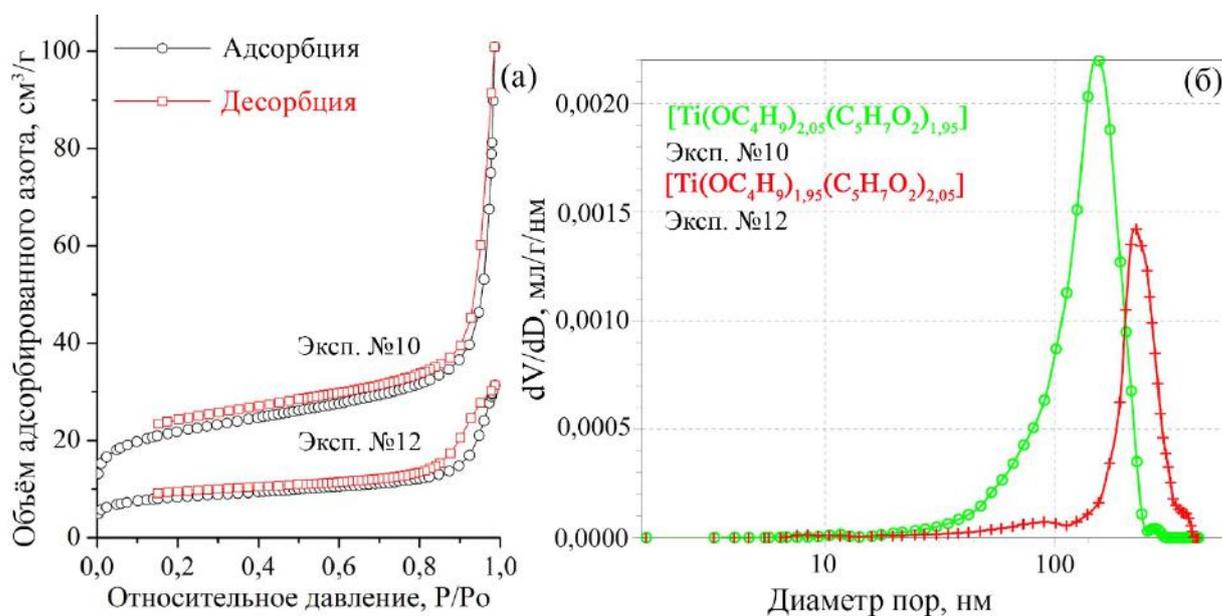


Рис. 30 Изотермы низкотемпературной адсорбции (а) и распределение пор по размерам по данным ртутной порометрии (б) для смесей «TiO₂ – С», полученных с использованием прекурсоров с различной гидролитической активностью (нумерация в соотв. с таблицей 5)

Таким образом, уменьшение содержания C₅H₇O₂-лигандов в координационной сфере прекурсоров и, соответственно, увеличение скорости их поликонденсации в ходе гидролиза приводит к формированию смесей «TiO₂–С» с более развитой поверхностью и, вероятно, повышенной реакционной способностью при карботермическом восстановлении диоксида титана. Сравнительная реакционная способность составов TiO₂–С, полученных с использованием прекурсоров разного состава, оценивалась путем изучения их термического поведения в токе аргона в интервале температур 20-1400°C (скорость нагрева и расход газа составляли 20°/мин и 250 мл/мин, соответственно (рис. 31). Как видно из результатов термического анализа, при нагревании высокодисперсных смесей «TiO₂ – С» в токе аргона наблюдается 5 ступеней потери массы, сопровождающиеся эндотермическими эффектами. Первая ступень в интервале температур 20-650°C связана с удалением сорбированных газов и составляет около 5%. Далее при 650-850°C следует потеря массы около 2,5%, вероятно, относящаяся, к завершению процессов разложения органических компонентов.

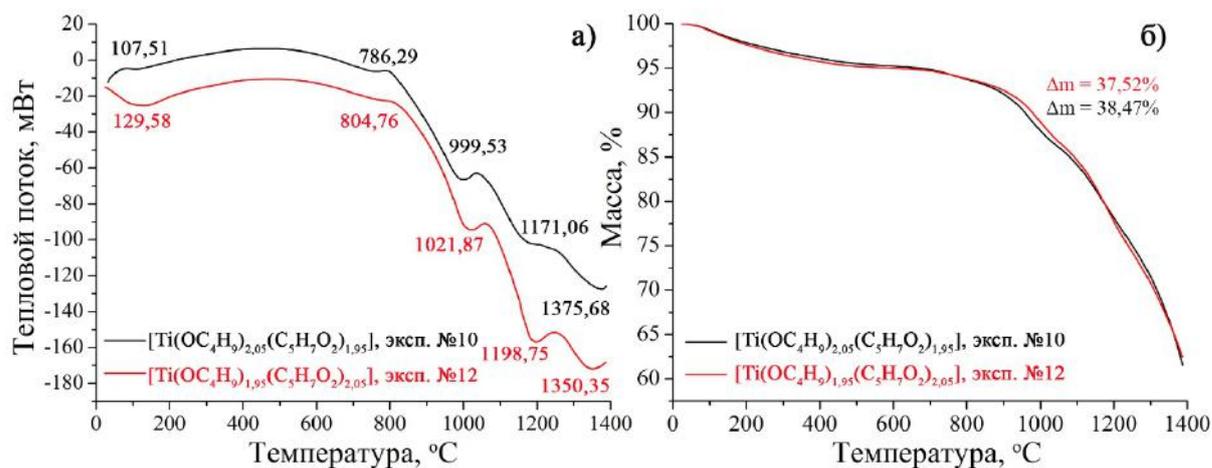


Рис. 31. Кривые ДСК(а) и ТГА(б) для высокодисперсных смесей « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ », полученных с использованием прекурсоров с разной гидролитической активностью (ток аргона, нумерация в соответствии с таблицей 5)

Дальнейшее повышение температуры приводит к ускорению падения массы, связанного с началом карботермического восстановления диоксида титана. Общая потеря массы для смесей « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ », полученных с использованием прекурсоров состава $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{2,05}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{1,95}]$ и $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{1,95}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{2,05}]$, составила около 38,5 и 37,5%, соответственно. При этом минимумы всех, за исключением последнего, тепловых эффектов для смеси « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ », обладающей более развитой поверхностью и большей пористостью (эксп. №10), смещены в низкотемпературную область на 20-25°C. Кроме того, для данного порошка наблюдается большее значение общей потери массы, что может косвенно свидетельствовать о его повышенной реакционной способности.

По данным рентгенофазового анализа порошков (рис. 32), полученных в результате термического анализа смесей « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ » в токе аргона до 1400°C, в обоих случаях основной фазой является карбид титана, но также имеется примесь оксида титана (III), количество которой меньше для порошка, полученного с использованием прекурсоров с меньшим содержанием ацетилацетонатных лигандов в координационной сфере и, соответственно, большей гидролитической активностью (эксп. №10). Средний размер

кристаллитов карбида титана для экспериментов №10 и №12 составляет 22 ± 2 и 23 ± 2 нм, а оксида титана (III) – 60 ± 6 и 64 ± 6 нм, соответственно.

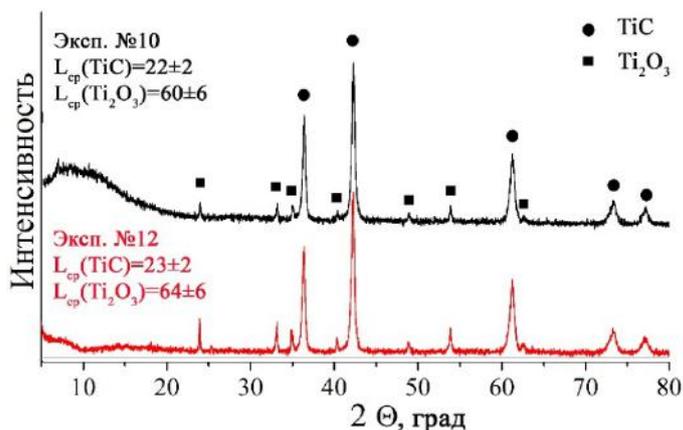


Рис. 32. Рентгенограммы порошков, полученных после термического анализа в токе аргона (до 1400°C) высокодисперсных смесей « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ », полученных с использованием прекурсоров различного состава (нумерация в соответствии с таблицей 5)

гелей и высокодисперсных смесей « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ » и, соответственно, на реакционную способность последних. Т.е. с использованием более гидролитически активных комплексов формируются и более реакционноспособные смеси « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ ».

При этом для достижения полной конверсии диоксида титана в карбид необходима высокотемпературная выдержка, повышение температуры или понижение давления. На следующем этапе исследования процесс кристаллизации высокодисперсного карбида титана был изучен подробнее.

2.7. Изучение процесса карботермического синтеза нанокристаллического карбида титана

После изучения процесса формирования высокодисперсных смесей « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ » с равномерным распределением и требуемым содержанием компонентов был исследован карботермический синтез карбида титана при термообработке при пониженном давлении ($10^{-1} - 10^{-2}$ мм рт. ст.) при температурах 1200 и 1400°C с выдержкой в течение 2 часов. Химическое

Таким образом, с использованием физико-химических методов анализа было доказано существенное влияние состава координационной сферы прекурсоров $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ не только на их реакционную способность при взаимодействии с водой, но и на структуру получаемых ксерогелей.

превращение осуществлялось в соответствии со следующим уравнением реакции:



Полученные продукты исследованы методом РФА (рис.33), в таблице 6 указан средний размер кристаллитов, оценённый по формуле Шеррера. Для всех экспериментов основным продуктом является кубическая фаза карбида титана.

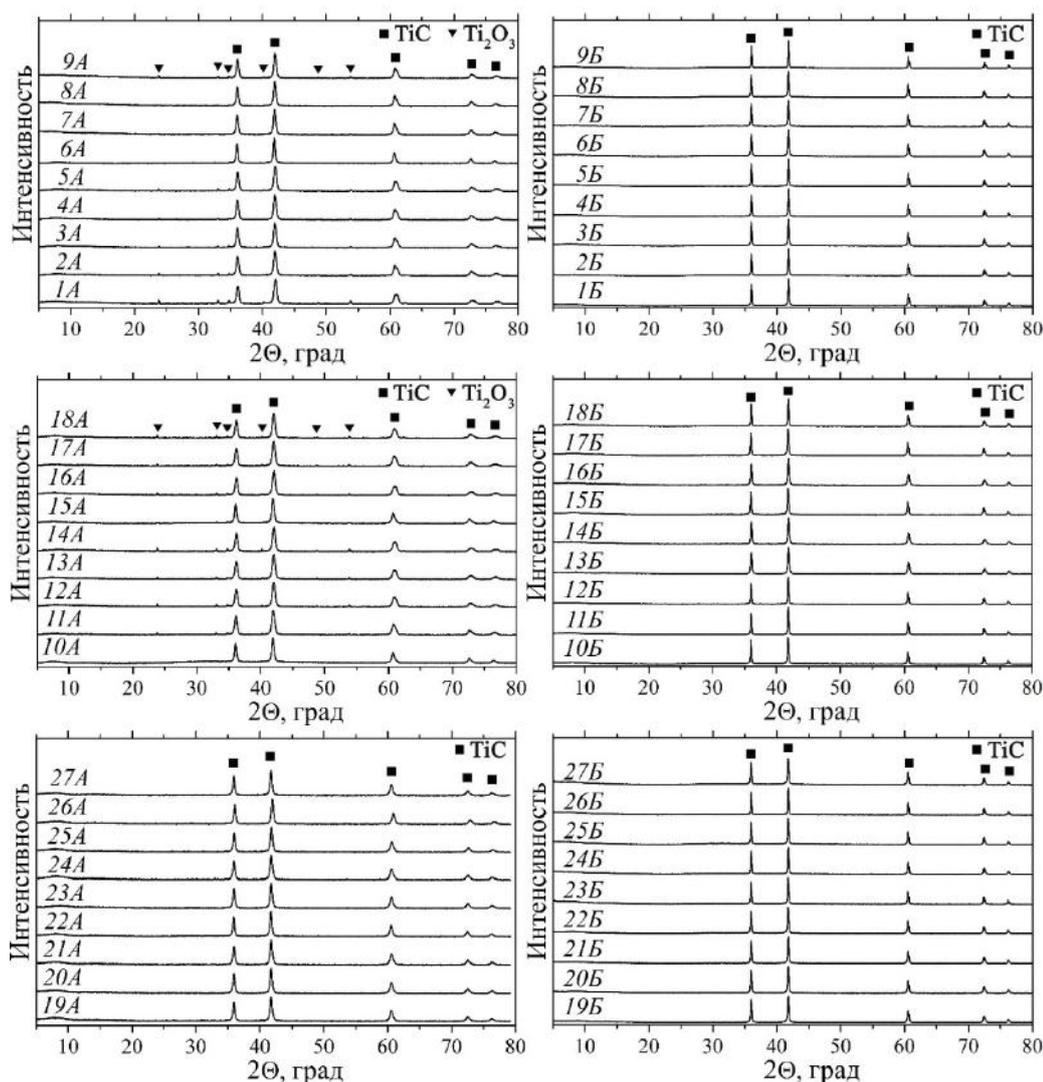


Рис. 33 Рентгенограммы порошков, полученных в результате карботермического синтеза карбида титана при 1200 (слева) и 1400°C (справа) (нумерация в соответствии с таблицей 6)

Как видно из рентгенограмм, при более низкотемпературной обработке (1200°C, 2 часа) некоторых высокодисперсных смесей «TiO₂-C»,

формирование которых проходило при соотношении $n(\text{HCOOH})/n(\text{Ti}^{4+})=1$ или 1,5, в качестве кристаллической примеси встречается оксид титана (III).

Таблица 6. Средний размер кристаллитов (нм) карбида титана, полученного в результате карботермического синтеза при термообработке высокодисперсных смесей «TiO₂-C»

n(HCOOH)/n(Ti ⁴⁺)=1												
	[Ti(OC ₄ H ₉) _{2,05} (O ₂ C ₅ H ₇) _{1,95}]				[Ti(OC ₄ H ₉) ₂ (O ₂ C ₅ H ₇) ₂]				[Ti(OC ₄ H ₉) _{1,95} (O ₂ C ₅ H ₇) _{2,05}]			
n(H ₂ O)/n(Ti ⁴⁺)	1200°C		1400°C		1200°C		1400°C		1200°C		1400°C	
1	1A	17±2	1Б	48±5	2A	18±2	2Б	52±5	3A	18±2	3Б	49±5
1,5	4A	18±2	4Б	50±5	5A	18±2	5Б	51±5	6A	26±3	6Б	45±5
2	7A	21±2	7Б	47±5	8A	20±2	8Б	49±5	9A	20±2	9Б	50±5
n(HCOOH)/n(Ti ⁴⁺)=1,5												
	[Ti(OC ₄ H ₉) _{2,05} (O ₂ C ₅ H ₇) _{1,95}]				[Ti(OC ₄ H ₉) ₂ (O ₂ C ₅ H ₇) ₂]				[Ti(OC ₄ H ₉) _{1,95} (O ₂ C ₅ H ₇) _{2,05}]			
n(H ₂ O)/n(Ti ⁴⁺)	1200°C		1400°C		1200°C		1400°C		1200°C		1400°C	
1	10A	23±2	10Б	48±5	11A	19±2	11Б	50±5	12A	17±2	12Б	52±5
1,5	13A	17±2	13Б	36±4	14A	18±2	14Б	35±4	15A	22±2	15Б	43±4
2	16A	18±2	16Б	37±4	17A	21±2	17Б	40±4	18A	18±2	18Б	46±5
n(HCOOH)/n(Ti ⁴⁺)=2												
	[Ti(OC ₄ H ₉) _{2,05} (O ₂ C ₅ H ₇) _{1,95}]				[Ti(OC ₄ H ₉) ₂ (O ₂ C ₅ H ₇) ₂]				[Ti(OC ₄ H ₉) _{1,95} (O ₂ C ₅ H ₇) _{2,05}]			
n(H ₂ O)/n(Ti ⁴⁺)	1200°C		1400°C		1200°C		1400°C		1200°C		1400°C	
1	19A	24±2	19Б	43±4	20A	25±3	20Б	42±4	21A	23±2	21Б	48±5
1,5	22A	28±3	22Б	48±5	23A	23±2	23Б	52±5	24A	21±2	24Б	51±5
2	25A	23±2	25Б	51±5	26A	24±2	26Б	54±5	27A	25±3	27Б	45±5

При синтезе в более мягких условиях (1200°C, 2 часа) средний размер кристаллитов находится на уровне 22±2 нм. Также следует отметить, что для тех образцов, где присутствует примесь оксида титана (III), средний размер кристаллитов карбида титана, как правило, меньше, чем для беспримесных продуктов (эксп. №10А – 23±2 нм, а для эксп. №13А – 17±2 нм). Особенно отчётливо это прослеживается при соотношении $n(\text{HCOOH})/n(\text{Ti}^{4+})=2$, где для TiC не наблюдаются кристаллиты, средний размер которых был бы меньше

20±2 нм. С повышением температуры синтеза до 1400°C формируется карбид титана с большим размером ОКР (вплоть до 54±5 нм, эксп. 26Б), а среднее значение L находится на уровне 45±5 нм. Интересно, что при соотношении $n(\text{HCOOH})/n(\text{Ti}^{4+})=1,5$ с увеличением соотношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ с 1 до 1,5 и 2, происходит уменьшение среднего размера кристаллитов.

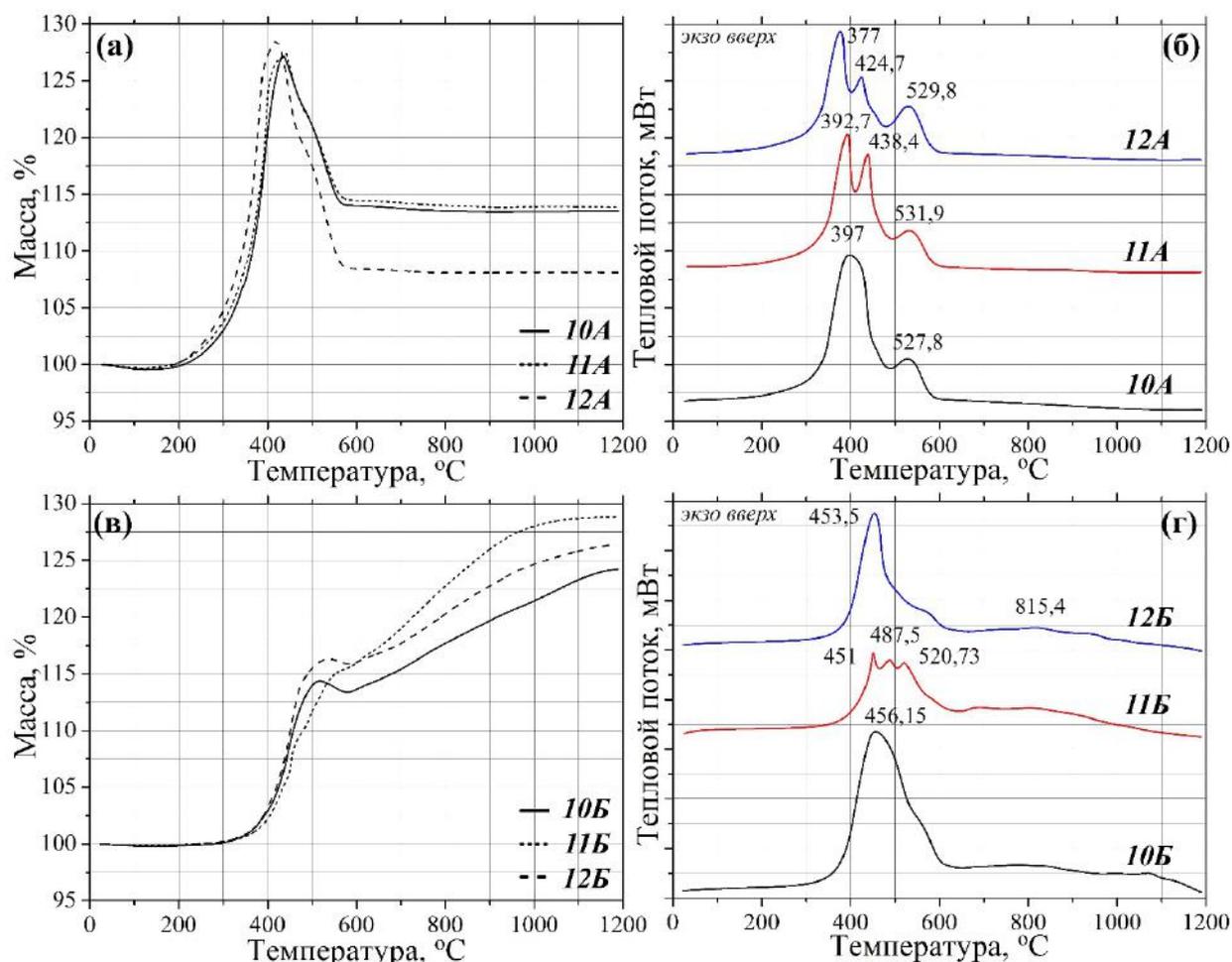


Рис. 34. Результаты синхронного ТГА/ДСК анализа карбида титана, полученного в результате карботермического восстановления высокодисперсной стартовой смеси «TiO₂ – С» с выдержкой 2 часа при температуре 1200°C (а, б) и 1400°C (в, г) (нумерация кривых в соответствии с таблицей б).

Термического поведение полученных порошков изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа в интервале температур 20–1200°C в токе воздуха (100 мл/мин) при скорости нагрева 20 град/мин (рис. 34, 35). Установлено, что на свойства продуктов влияют как условия синтеза, так и состав прекурсоров. Как видно из кривых ТГА для всех образцов в области 110-120°C наблюдается уменьшение массы на 0,2-0,4 % в результате

десорбции адсорбированных газов. При дальнейшем повышении температуры начинается окисление карбида титана, сопровождающееся ростом массы с экзотермическим эффектом.

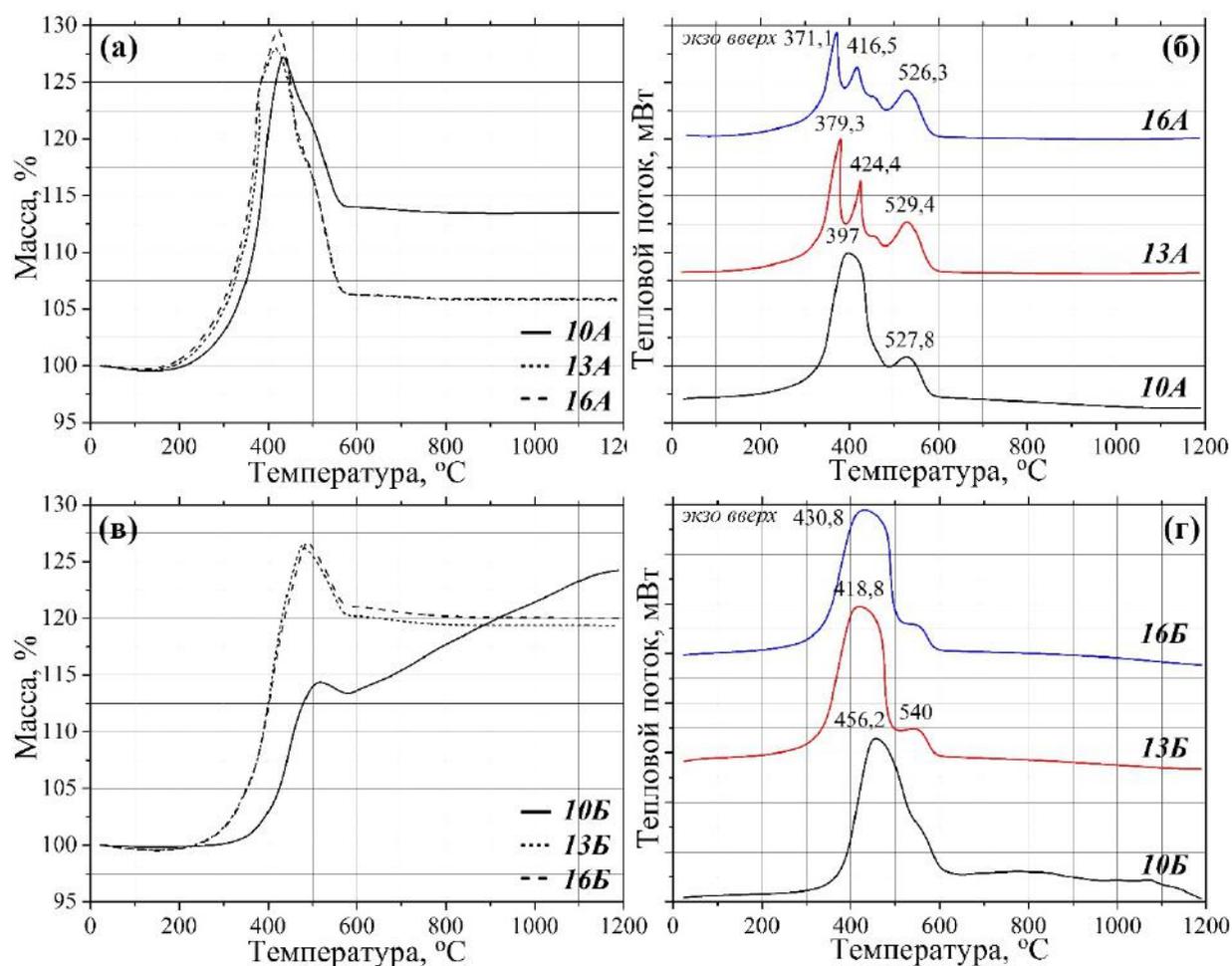


Рис. 35. Результаты синхронного ТГА/ДСК анализа карбида титана, полученного в результате карботермического восстановления высокодисперсной стартовой смеси «TiO₂ – С» с выдержкой 2 часа при температуре 1200°C (а, б) и 1400°C (в, г) (нумерация кривых в соответствии с таблицей б).

Показано, что с температура начала окисления TiC растёт с увеличением температуры синтеза и, соответственно размера карбидных частиц. При температурах 400-500°C данному процессу начинает сопутствовать окисление остаточного углерода, что приводит к замедлению процесса роста массы и последующему её снижению. Для порошков, полученных при 1200°C масса стабилизируется при температуре около 550°C, что свидетельствует о завершении процессов окисления как карбида титана, так и остаточного углерода. Для более крупнокристаллических порошков TiC ($T_{\text{синт.}}=1400^{\circ}\text{C}$)

после окисления углерода углерода рост массы за счёт окисления карбида продолжается до 1200°C.

Таким образом, было показано, что на термическое поведение карбида титана более существенное влияние оказывает средний размер кристаллитов, который в свою очередь связан с температурой синтеза, составом прекурсоров и условиями гидролиза и поликонденсации.

Морфология полученных порошков изучалась с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 36). Как видно из микрофотографий (в качестве примера приведены порошки полученные с использованием прекурсоров состава $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{2,05}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{1,95}]$ и соотношений $n(\text{HCOOH})/n(\text{Ti}^{4+})=1,5$ и $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=1$ и 1,5), продукты представляют собой пористые агломераты, состоящие из частиц, размер которых растёт с 48 до 108 нм при увеличении температуры синтеза с 1200 до 1400°C.

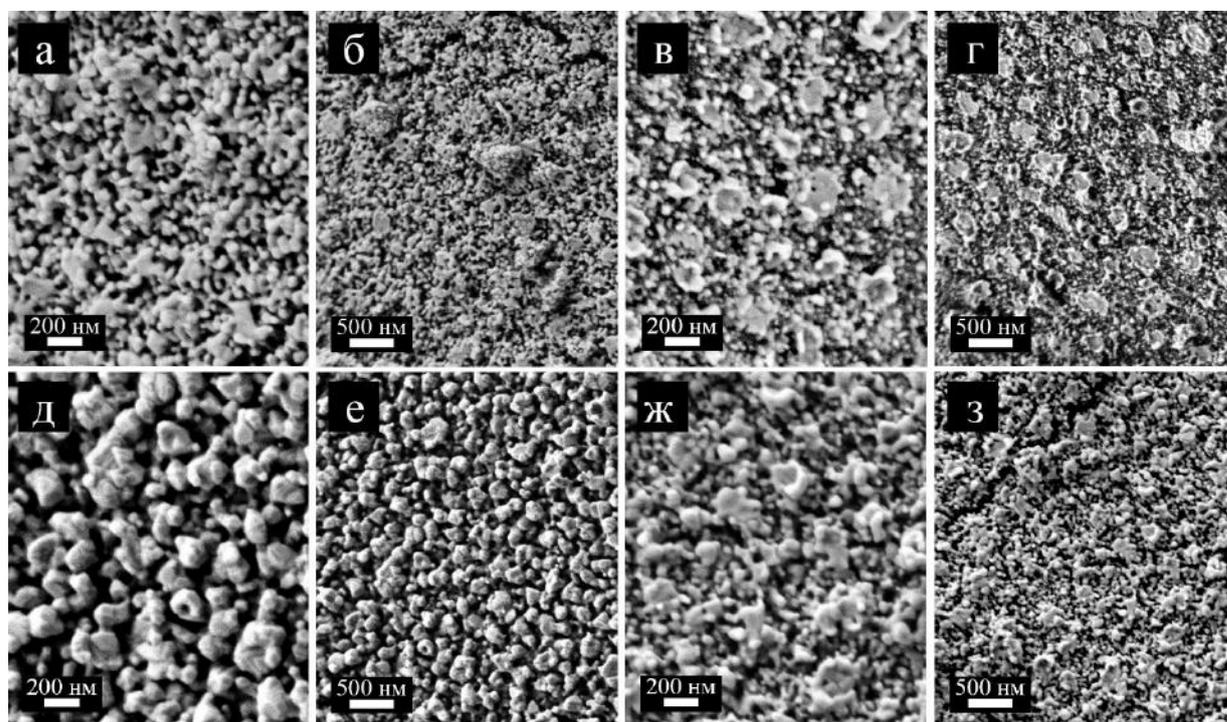


Рис. 36. Микрофотографии (РЭМ) карбидных порошков, полученных в результате карботермического синтеза карбида титана при 1200 и 1400°C (а, б – 10А; в, г – 13А; д, е – 10Б; ж, з – 13Б) (нумерация в соответствии с таблицей 6)

Морфология полученных частиц исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 37). Так, на микрофотографиях видно, что средний размер частиц немного превышает

средний размер кристаллитов и составляет 28 нм и 55 нм для порошков №10А и 10Б (табл. 6), соответственно. Наблюдается образование небольших конгломератов частиц.

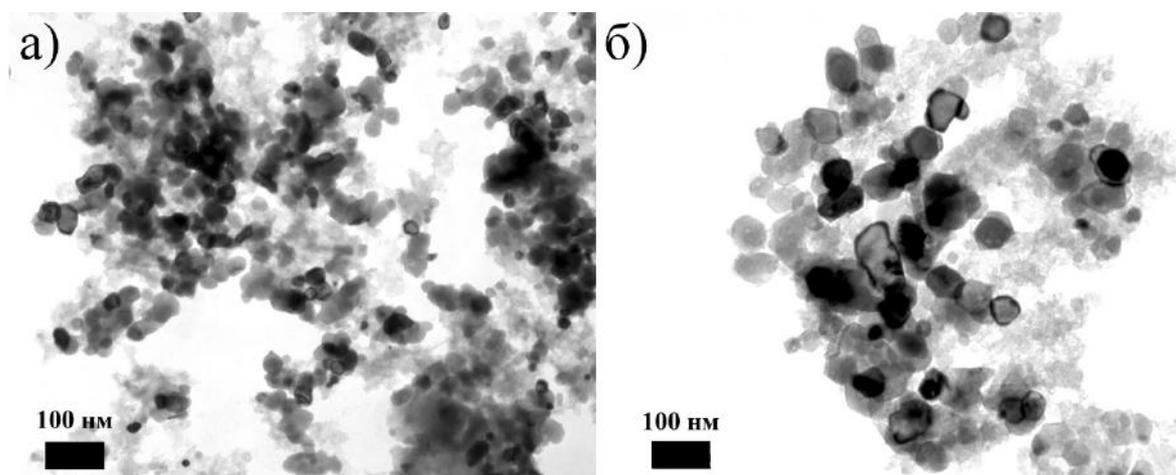


Рис. 37. Микрофотографии (ПЭМ) карбида титана, полученного в результате карботермического синтеза при 1200 (а, №10А) и 1400°С (б, №10Б) (нумерация в соответствии с таблицей 6).

На следующем этапе было изучено влияние недостатка и избытка углерода в высокодисперсной смеси «TiO₂ – С» на свойства синтезируемого карбида титана.

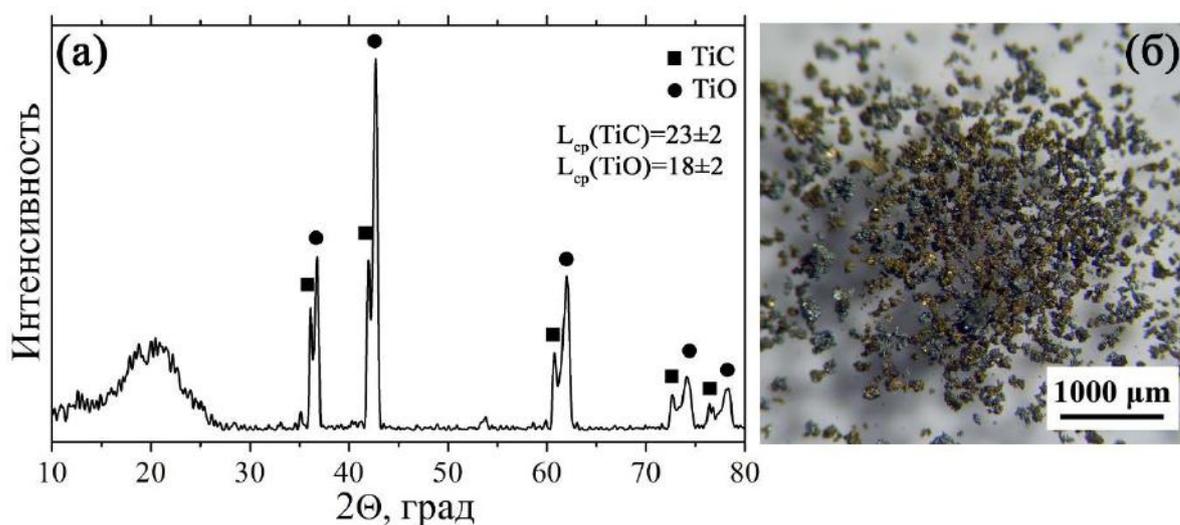


Рис. 38 Рентгенограмма (а) и оптическая микрофотография (б) продукта, полученного при индукционном нагреве (1700°С, 15 минут) высокодисперсной смеси «TiO₂ – С» в условиях недостатка углерода ($n(\text{TiO}_2):n(\text{C})=1:1,67$)

Так в случае недостатка углерода (соотношение $n(\text{TiO}_2):n(\text{C})=1:1,67$) даже при высокотемпературной обработке (1700°С, индукционный нагрев, выдержка 15 минут) не образуется однофазный продукт. По данным

рентгенофазового анализа, карбиду сопутствует примесная фаза монооксида титана (рис. 38а). Оптическая микроскопия (рис. 38б) позволяет наблюдать включения жёлтого цвета с металлическим блеском, характерного для TiO. При этом средний размер кристаллитов карбидной фазы составил 23 ± 2 нм, а оксидной – 18 ± 2 нм.

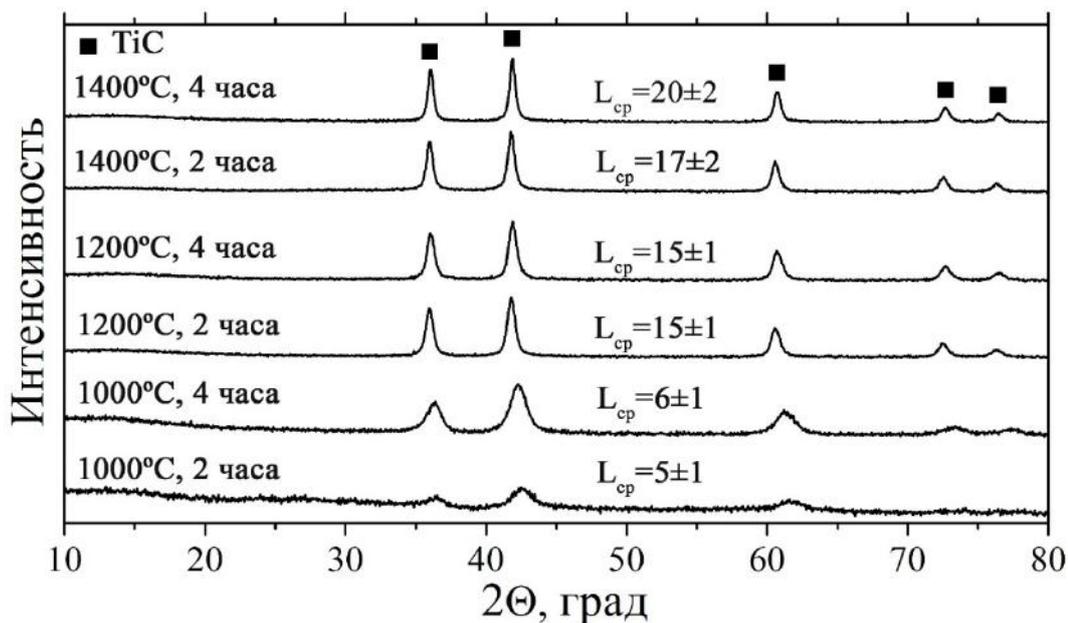


Рис. 39 Рентгенограммы продуктов, полученных при термообработке высокодисперсной смеси «TiO₂ – C» в различных условиях при избытке углерода ($n(\text{TiO}_2):n(\text{C})=1:4,75$)

В случае избытка углерода ($n(\text{TiO}_2):n(\text{C})=1:4,75$) во всём диапазоне температур (1000-1400°C) и времени выдержки (2 и 4 часа), по данным РФА, наблюдается формирование однофазного порошка карбида титана (рис. 39). Как видно из рентгенограмм, TiC формируется уже при 1000°C с выдержкой в течение 2 часов. То есть в условиях избытка углерода образование карбида титана не сопровождается формированием промежуточных кристаллических оксидных фаз. При этом оценка средних размеров кристаллитов показала, что увеличение температуры с 1000 до 1400°C приводит к росту L_{cp} примерно в 4 раза (с 5 до 20 нм). Таким образом, было показано, что в условиях избытка углерода происходит подавление процесса укрупнения кристаллитов карбида титана, размер которых в 2,5 раза меньше, чем в случае стехиометрического соотношения $n(\text{TiO}_2):n(\text{C})$ (см. табл. 6). По-видимому, образующаяся

углеродная матрица приводит к стерическим затруднениям и ограничению контактов между частицами TiC, необходимых для их роста.

Результаты синхронного ТГА/ДСК анализа полученных порошков позволили выявить существенные различия в их термическом поведении на воздухе. Как видно из кривых ТГА (рис. 40б), для продуктов, полученных при различных температурах с выдержкой в течение 4 часа, в интервале температур 20-150°C наблюдается уменьшение массы, связанное с удалением сорбированных атмосферных газов. При этом Δm растёт (с 0,4 до 2,8%) с уменьшением температуры синтеза, что косвенно свидетельствует о формировании более высокодисперсного порошка. При дальнейшем повышении температуры наблюдается рост массы, сопровождающийся выделением энергии и связанный с окислением карбида титана.

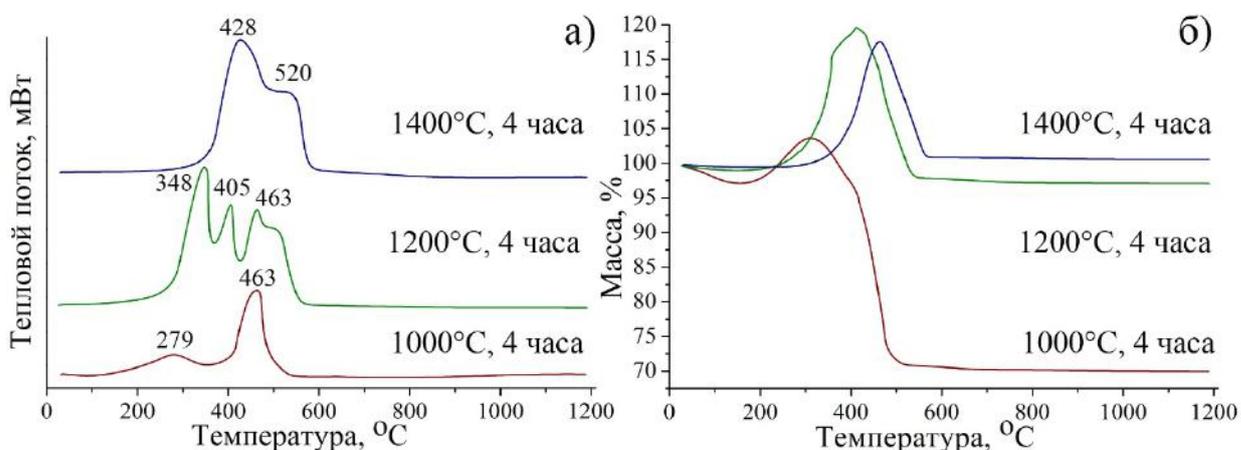


Рис. 40 Кривые ДСК (а) и ТГА (б) продуктов, полученных при карботермическом синтезе карбида титана при различных температурах и избыточном содержании углерода в смеси «TiO₂-C»

Как видно из кривых ДСК (рис. 40а), максимум соответствующего экзоэффекта при повышении температуры синтеза смещается в более высокотемпературную область (с 279 до 428°C). Далее имеет место наложение на данный процесс окисления остаточного углерода, сопровождающегося экзотермическим эффектом и падением массы, значение которого уменьшается с ростом температуры синтеза (с 35 до 20,6%), что объясняется увеличением степени конверсии компонентов высокодисперсной смеси «TiO₂-C». Следует отметить, что для порошка, полученного при 1200°C, набор

тепловых эффектов, связанных с окислением карбида титана и остаточного углерода, является более сложным, чем для продуктов, синтезированных при 1000 и 1400°C, для которых имеется лишь по 2 соответствующих тепловых эффекта. Возможно, это связано с образованием при 1200°C рентгеноаморфных оксидов титана (II или III), которые в ходе термического анализа окисляются до TiO_2 .

Термический анализ порошка, полученного при 1400°C в течение 2 часов (рис. 41а), показал смещение тепловых эффектов в область более низких температур на 20-30°. Начало окисления карбида титана, синтезированного в течение 2 часов, начинается при температуре на 50° ниже (200°C), чем в случае выдержки в течение 4 часов (250°C). При этом по сравнению с порошком, полученным в течение 4 часов, прирост массы растёт с 22 до 26,4% (рис. 41б). Падение массы навески, связанное с окислением углерода для полученных порошков начинается при температурах 430°C (2 часа) и 460°C (4 часа). При этом оба указанных процесса для всех продуктов завершаются до 550°C.

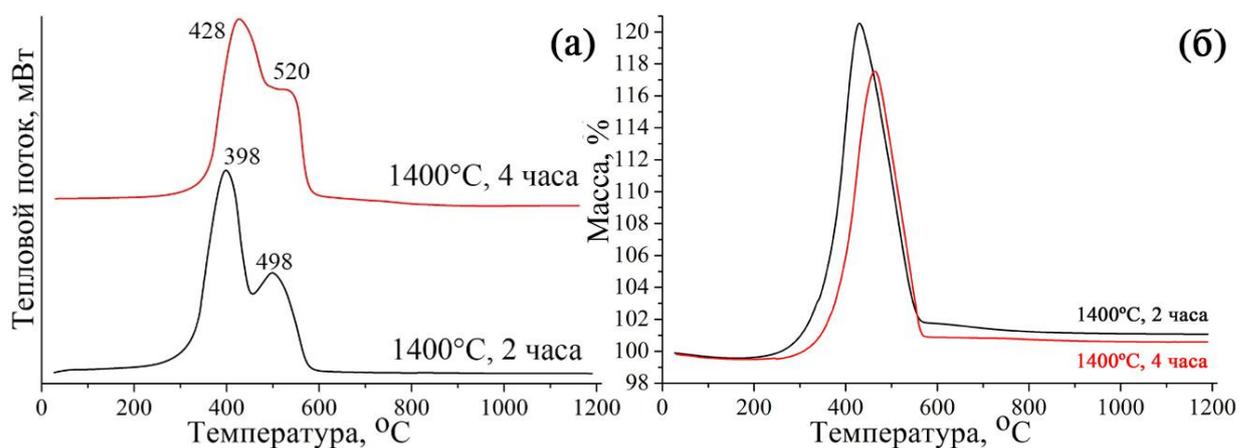


Рис. 41 Кривые ДСК (а) и ТГА (б) карбидных порошков, полученных при 1400°C с выдержкой в течение 2 и 4 часов в условиях избытка углерода

Таким образом, было показано увеличение окислительной стойкости карбида титана и степени конверсии компонентов высокодисперсной смеси « $TiO_2 - C$ » с ростом температуры синтеза и времени выдержки.

Морфология получаемых продуктов изучалась методом растровой электронной микроскопии (рис. 42). Как видно из микрофотографий, порошок, полученный при 1400°C в течение 4 часов, состоит из частиц

размером около 38 нм. В связи с тем, что средний размер кристаллитов для данного порошка составляет около 20 нм, можно предположить, что карбидные частицы в среднем состоят из двух кристаллитов.



Рис. 42 Микроструктура порошка TiC, полученного при 1400°C и выдержке в течение 4 часов в условиях избытка углерода в высокодисперсной смеси «TiO₂ – C»

Таким образом, было показано, что в условиях избытка углерода в диапазоне температур 1000-1400°C с выдержкой в течение 2 и 4 часов в условиях пониженного давления, образуется нанокристаллический карбид титана, не содержащий кристаллических примесей.

При этом по сравнению со стехиометрическим соотношением $n(\text{TiO}_2)/n(\text{C})$ формируется в 2,5 раза более высокодисперсный порошок TiC. Наличие остаточного углерода даёт возможность рекомендовать подобные продукты для изготовления высокотемпературных композиционных материалов C/TiC.

Таким образом, был изучен процесс синтеза нанокристаллического карбида титана со средним размером кристаллитов до 54 нм при температурах карботермического восстановления в диапазоне 1200-1400°C и выдержке в течение 2-4 часов. Показано влияние состава координационной сферы прекурсоров, соотношений $n(\text{HCOOH})/n(\text{Ti}^{4+})$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ и $n(\text{TiO}_2)/n(\text{C})$ на процесс золь-гель синтеза и свойства получаемого карбида титана.

2.8. Получение тонких плёнок TiC

Раствор гетеролигандных комплексов титана состава $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{1,25}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{2,75}]$, содержащий фенолформальдегидную смолу, ($c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ моль/л, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=1$, $n(\text{HCOOH})/n(\text{Ti}^{4+})=1,5$), применялся также для получения тонких наноструктурированных плёнок карбида титана на поверхности полированных поликристаллических Al_2O_3 -подложек. Состав координационной сферы прекурсоров и соотношение компонентов реакционной системы были выбраны на основании ранее полученных результатов в связи с необходимостью сохранения низкой динамической вязкости (7,5 сП) раствора в течение всего процесса нанесения тонких плёнок на поверхность подложек. Нанесение покрытия проводилось методом dip-coating (скорость погружения и извлечения подложки 1 мм/с). После этого образцы выдерживали на воздухе при 25°C в течение 1 часа для завершения процессов гидролиза комплексов и их поликонденсации с образованием пространственной полимерной сетки геля. В результате последующей сушки при 120°C формировались покрытия ксерогеля, которые далее подвергались степенчатой термообработке (карбонизация при 600°C в течение 30 минут; карботермический синтез при 1200°C в течение 2 часов) при пониженном давлении с целью образования тонких плёнок карбида титана.

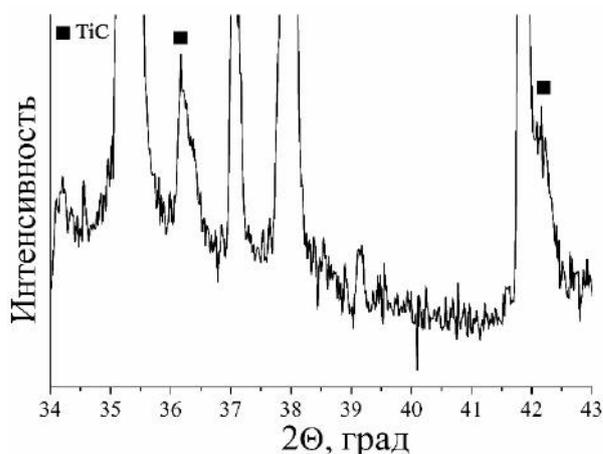


Рис. 43 Рентгенограмма тонкой плёнки карбида титана на сапфировой подложке

Фазовый состав сформированных плёнок изучался методом рентгенофазового анализа (рис. 43). На всех рентгенограммах рефлексы от оксида алюминия являются наиболее выраженными. При этом также наблюдаются и малоинтенсивные отражения от целевой фазы TiC.

Морфология полученных плёнок карбида титана исследовалась методом растровой электронной (рис. 44) и атомно-силовой микроскопии (рис. 45).

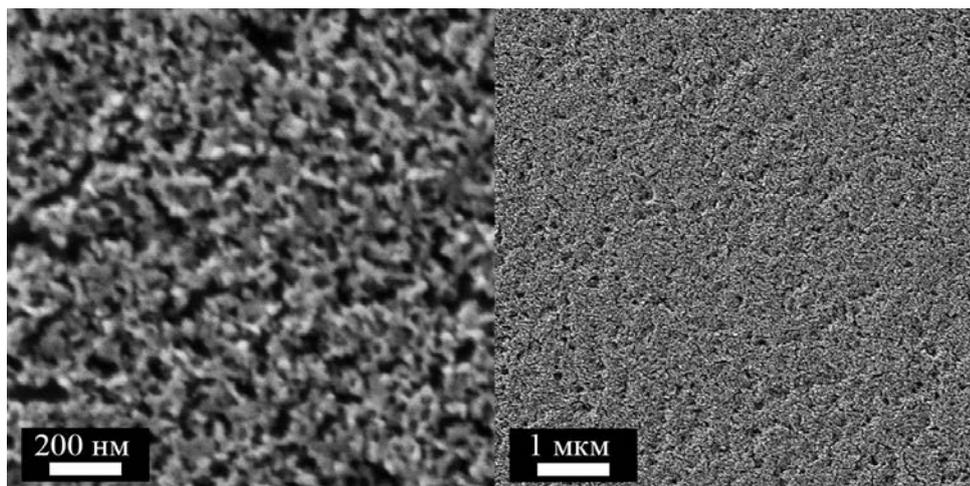


Рис. 44 Морфология плёнки TiC, полученной при 1200°C в течение 2 часов (по данным РЭМ)

Как видно из микрофотографий покрытие является наноструктурированными и повторяет рельеф подложки, что свидетельствует о хорошей адгезии к подложкам и тонкоплёночной структуре. По результатам исследования установлено, что пленка является сплошной, а максимальный перепад высот на её поверхности на площади 25 мкм² не превышает 120 нм. Средний размер частиц, по данным РЭМ, составляет 38 нм.

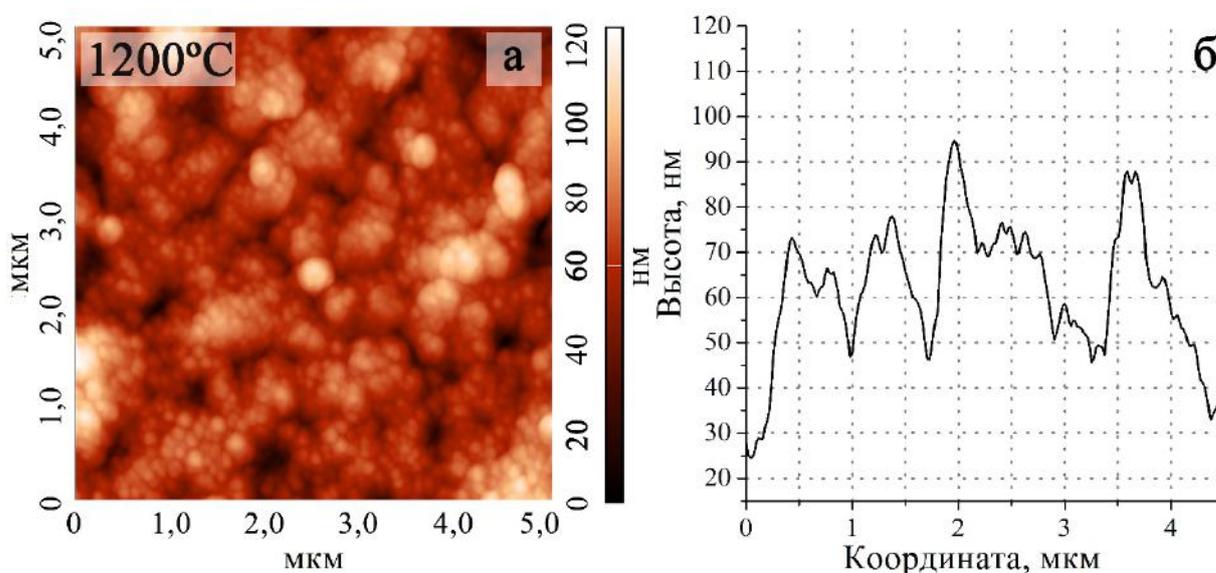


Рис. 45 Морфология (а) и профиль поверхности (б) плёнки TiC, полученной при 1200°C в течение 2 часов (по данным АСМ)

Таким образом, было показано, что применение гетеролигандных комплексов класса алкоксоацетилацетонатов позволяет получать тонкие наноструктурированные плёнки карбидов металлов, в частности титана.

2.9. Реакционное спекание высокодисперсных смесей «TiO₂-C» с образованием нанокристаллической TiC-керамики

Высокодисперсные смеси «TiO₂ – C», полученные с использованием прекурсоров с различным составом координационной сферы и реакционной способностью ([Ti(OC₄H₉)_{2,05}(O₂C₅H₇)_{1,95}] (№10) и [Ti(OC₄H₉)_{1,95}(O₂C₅H₇)_{2,05}] (№12); нумерация в соответствии с таблицей 5), применяли для их реакционного спекания методами ИПС и горячего прессования при создании TiC-керамики. Как было показано ранее с помощью синхронного термического анализа, РФА и низкотемпературной сорбции азота, смесь №10 обладает более развитой структурой и является более реакционноспособной. В связи с этим важным является проведение сравнительного анализа процессов их высокотемпературной консолидации, сопровождающейся карботермическим восстановлением диоксида титана.

В случае искрового плазменного спекания керамические образцы получали по следующей методике. В графитовую пресс-форму диаметром 15 мм загружались исходные порошки, проводилось уплотнение и вакуумирование, после чего под воздействием электрических импульсов и приложенного давления происходило уплотнение материала, сопровождающееся карботермическим синтезом карбида титана и газовой выделением. Между пресс-формой, пуансонами и порошком помещалась графитовая фольга с целью упрощения последующего извлечения образцов. При этом варьировались следующие параметры процесса спекания: температура (1400-1700°C), давление (32,3-43,6 МПа, время выдержки при максимальной температуре составляло 15 минут, за исключением спекания при 1400°C (выдержка 5 мин)) Скорость нагрева составляла около 200°C/мин.

В результате были получены образцы, основные характеристики которых приведены в таблице 7.

Таблица 7. Характеристики керамических образцов, полученных в ходе искрового плазменного спекания высокодисперсных смесей «TiO₂-C»

№обр.	Смесь «TiO ₂ -C»	T, °C	P, МПа	Время, мин	ρ, г/см ³	Пористость*, %	L _{ср} , нм
1	№10	1400	43,6	5	1,97	-	-
2		1500	32,3	15	2,99	39,3	48±5
3		1500	43,6	15	3,31	32,8	42±4
4		1600	32,3	15	3,91	20,7	45±5
5		1600	43,6	15	3,59	27,2	40±4
6		1700	32,3	15	4,33	12,2	50±5
7	№12	1500	32,3	15	2,35	52,4	45±5
8		1500	43,6	15	2,25	-	42±4
9		1600	32,3	15	2,82	42,9	52±5
10		1600	43,6	15	2,15	-	54±5

*Расчитана относительно рентгеновской плотности карбида титана (4,93 г/см³)

Как видно из таблицы, при увеличении температуры спекания формируются более плотные образцы. При этом в большинстве случаев наблюдается обратная зависимость при увеличении давления, с ростом которого плотность материалов снижается.

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 46), при температуре спекания высокодисперсной смеси «TiO₂-C» №10 выше 1400°C были получены однофазные керамические образцы карбида титана. Однофазный карбид титана образуется уже при температуре 1500°C (32,3 МПа, 15 минут). Наиболее плотная нанокристаллическая керамика была получена при 1700°C (32,3 МПа, 15 минут), пористость которой составляет 12,2%, а средний размер кристаллитов – 50±5 нм. Спекание, проведенное в более мягких условиях (1400°C, 5 минут) не приводит к полному восстановлению TiO₂ до карбида титана. Основным продуктом является частично восстановленный оксид титана Ti₆O₁₁, также присутствует диоксид титана (фаза анатаза) и карбид титана.

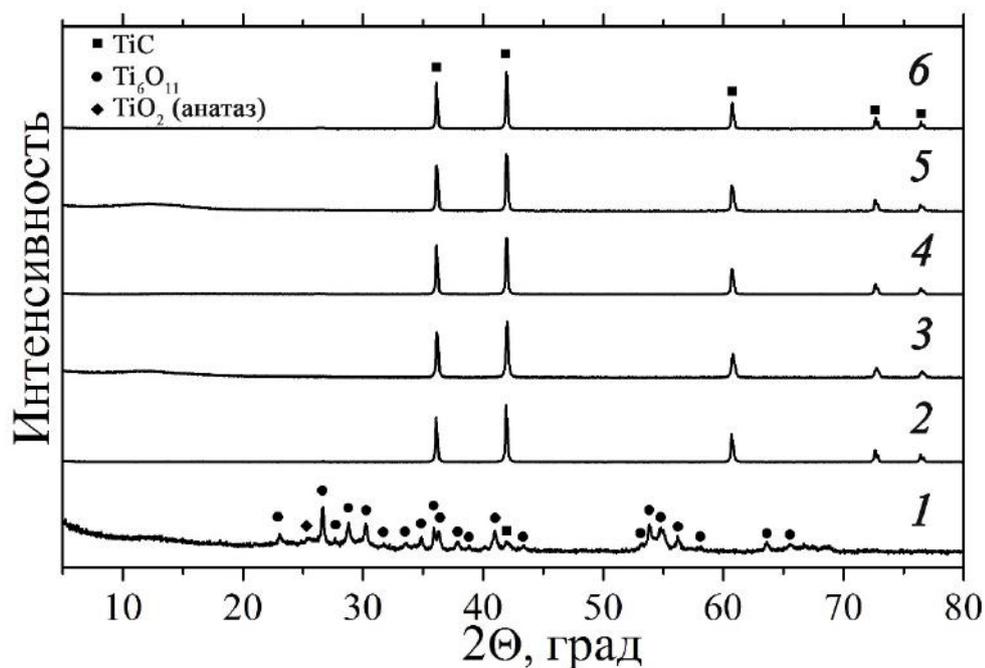


Рис. 46 Рентгенограммы керамических образцов, полученных в ходе ИПС из высокодисперсной смеси « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ » №10 (нумерация в соответствии с таблицей 7)

При формировании TiC -керамики из менее реакционноспособной высокодисперсной смеси «диоксид титана – углерод» №12 (рис. 47), образование карбида титана в виде основного продукта наблюдается только при давлении 32,3 МПа. При повышении давления до 43,6 МПа на рентгенограммах присутствуют рефлексы TiO_2 (фаза анатаза), а при температуре 1600°C ещё и Ti_2O_3 , что говорит о неполном протекании карботермического восстановления. Полученные керамические образцы обладают большей пористостью по сравнению с полученными из более реакционноспособной смеси №10. Так, при температуре 1500°C и 1600°C при давлении 32,3 МПа она составляет 52,4% и 42,9%, соответственно, что на 25 и 51,7% выше, чем для продуктов, синтезированных с использованием смеси №10.

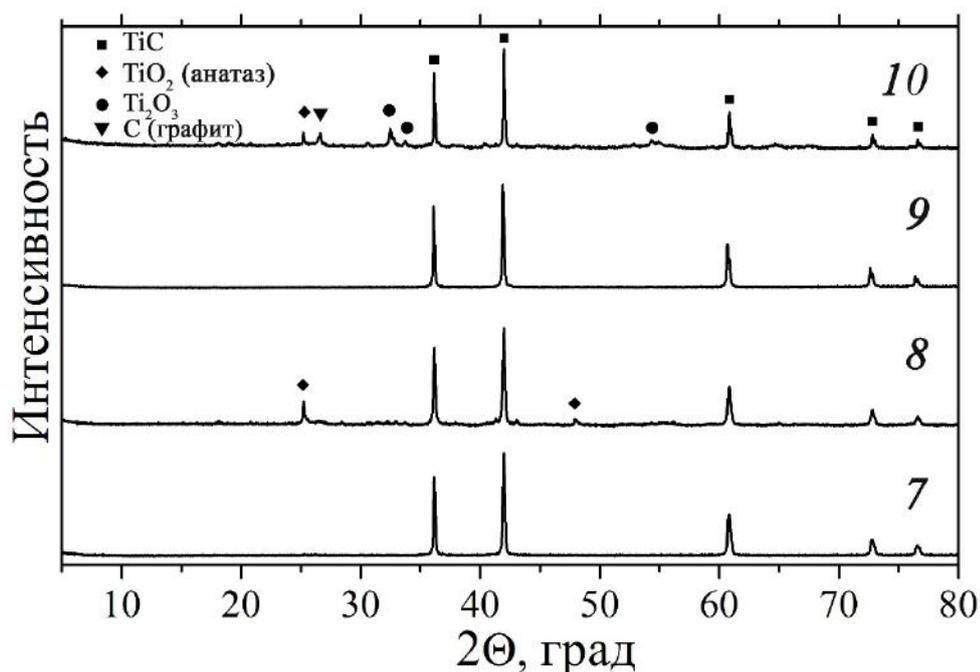


Рис. 47 Рентгенограммы керамических образцов, полученных в ходе ИПС из высокодисперсной смеси «TiO₂ – С» №12 (нумерация в соответствии с таблицей 7)

Аналогично был изучен процесс горячего прессования высокодисперсных смесей «TiO₂–С» №10 и 12, которые загружались в графитовые пресс-формы диаметром 15 мм, компактировались, вакуумировались, камера заполнялась аргоном, после чего при давлении 5 МПа температура поднималась до рабочего значения 1400, 1500 или 1600°C и происходило увеличение давления до 10, 20 или 30 МПа. Скорость нагрева составляла 20 °/мин, время выдержки при максимальной температуре для всех образцов составляло 30 минут. Внутренняя поверхность пресс-формы и пуансоны смазывались порошком нитрида бора для упрощения извлечения материала после завершения спекания. Основные характеристики полученных образцов приведены в таблице 8.

Таблица 8. Характеристики керамических образцов, полученных в ходе горячего прессования высокодисперсных смесей «TiO₂-C»

№обр.	Смесь «TiO ₂ -C»	T, °C	P, МПа	Время, мин	ρ, г/см ³	Пористость*, %	L, нм
1	№10	1400	20	30	1,35	-	43±4
2		1500	10	30	3,12	36,8	48±5
3		1500	20	30	3,52	28,7	47±5
4		1500	30	30	3,79	23,2	55±6
5		1600	20	30	4,04	-	51±5
6	№12	1400	20	30	1,52	69,1	50±5
7		1500	10	30	3,00	39,1	52±5
8		1500	20	30	2,64	46,4	46±5
9		1500	30	30	2,75	44,3	52±5
10		1600	20	30	3,29	33,4	52±5

*Рассчитана относительно рентгеновской плотности карбида титана (4,93 г/см³)

Рентгенофазовый анализ (рис. 48, 49) для всех полученных образцов свидетельствует, что основной кристаллической фазой является кубический карбид титана. При этом для образцов наблюдается некоторое количество TiO₂ (анатаз) и TiO.

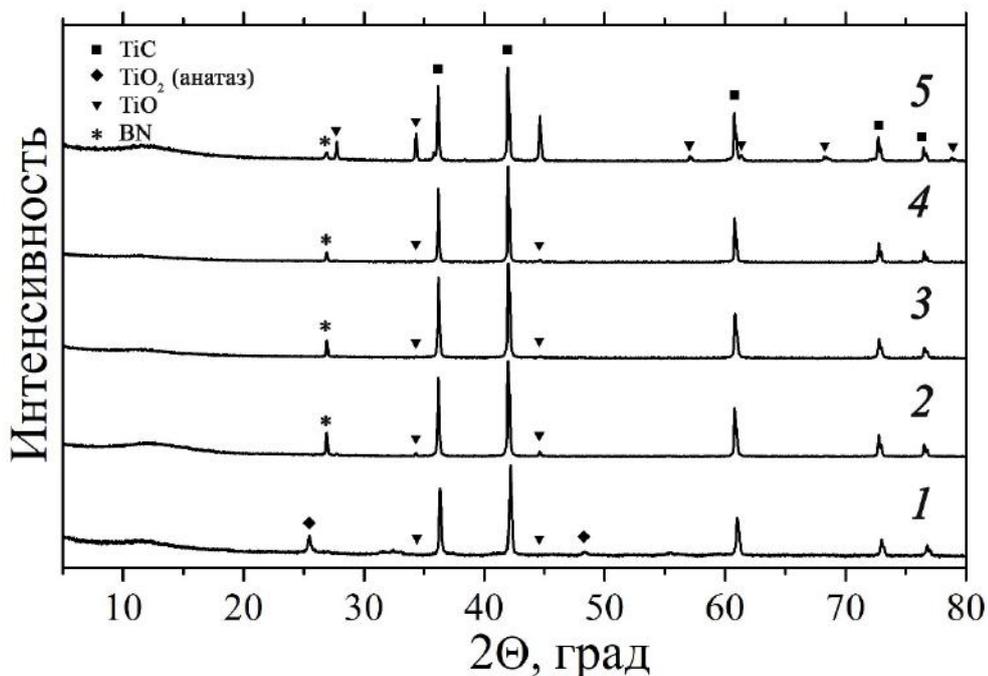


Рис. 48 Рентгенограммы керамических образцов, полученных в ходе горячего прессования из высокодисперсной смеси «TiO₂ – C» №10 (нумерация в соответствии с таблицей 8)

Средний размер кристаллитов карбида титана находится на уровне 50 ± 5 нм. При увеличении температуры до 1500°C рефлексы диоксида титана пропадают. Рост давления с 10 до 30 МПа в случае с системой с более активным составом приводит к уменьшению расчетной пористости на 37% (с 36,8 до 23,2%), и происходит некоторое укрупнение кристаллитов с 48 ± 5 до 55 ± 6 нм. Однако, при аналогичных условиях для менее реакционноактивной системы (смесь №12) наблюдается некоторое увеличение пористости с 39,1 до 44,3%. Данная система хуже поддается уплотнению, её пористость при температуре 1500°C и давлении 30 МПа на 47,6% выше, чем для керамики, синтезированной из смеси №10.

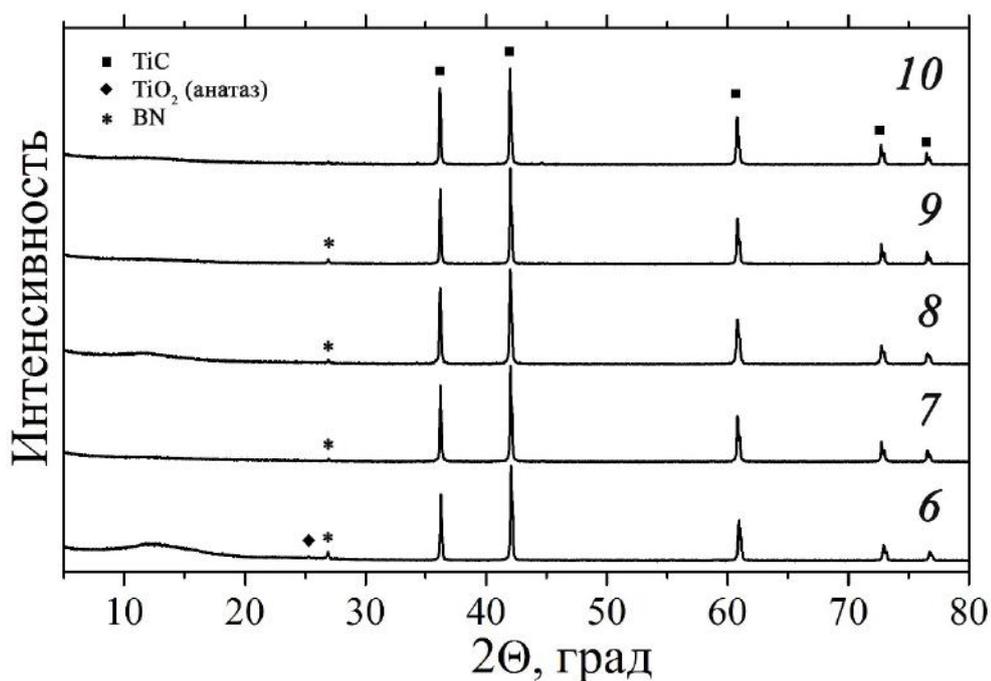


Рис. 49 Рентгенограммы керамических образцов, полученных в ходе горячего прессования из высокодисперсной смеси « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ » №12 (нумерация в соответствии с таблицей 8)

Таким образом, с применением горячего прессования проведен *in situ* синтез нанокристаллической TiC -керамики с расчетной пористостью от 69,1% до 23,2%. Подтверждено влияние высокодисперсных стартовых систем « $\text{TiO}_2 - \text{C}$ » на свойства получаемых продуктов.

2.10. Получение функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC

С целью получения пористых каркасов карбида кремния первоначально был проведен синтез высокодисперсного карбида кремния с применением гибридного метода, включающего золь–гель стадию получения через образование прозрачного геля стартовой смеси «SiO₂–C» и карботермический синтез в сравнительно мягких условиях: при температурах 1200–1500°C при пониженном давлении (рис. 50). Получение высокодисперсной стартовой смеси «SiO₂–C», в которой все компоненты максимально равномерно распределены друг в друге, с применением золь–гель метода является одной из наиболее важных стадий синтеза высокодисперсного карбида кремния, поскольку соотношение и дисперсность компонентов существенным образом влияют на их химическую активность и параметры протекания карботермического синтеза SiC в соответствии с уравнением:



Полученный таким образом нанопорошок карбида кремния далее консолидировался методом горячего прессования при 1400°C с получением пористых (около 60%) нанокристаллических SiC-каркасов.

Далее с их использованием был изучен процесс получения функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC путём заполнения порового пространства SiC-каркасов высокодисперсной TiC-матрицей. При этом поры каркасов заполнялись растворами прекурсоров состава [Ti(OC₄H₉)_{2,05}(O₂C₅H₇)_{1,95}] (эксп. №19, нумерация в соответствии с табл. 5) и [Ti(OC₄H₉)_{1,95}(O₂C₅H₇)_{2,05}] (эксп. №21), содержащими фенолформальдегидную смолу, после инициирования процессов гидролиза и поликонденсации (с(Ti⁴⁺)=0,75 моль/л, n(H₂O)/n(Ti⁴⁺)=1, n(HCOOH)/n(Ti⁴⁺)=2). При этом в случае эксперимента №19 по сравнению с эксп. №21, как было показано ранее, наблюдается повышенная

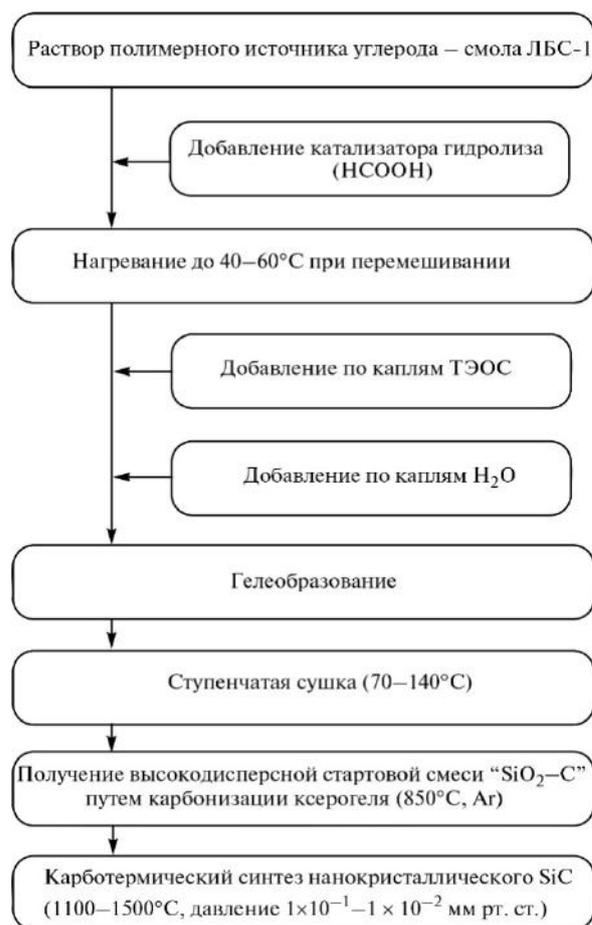


Рис. 50 Схема процесса синтеза высокодисперсного SiC

поровом пространстве SiC-каркасов.

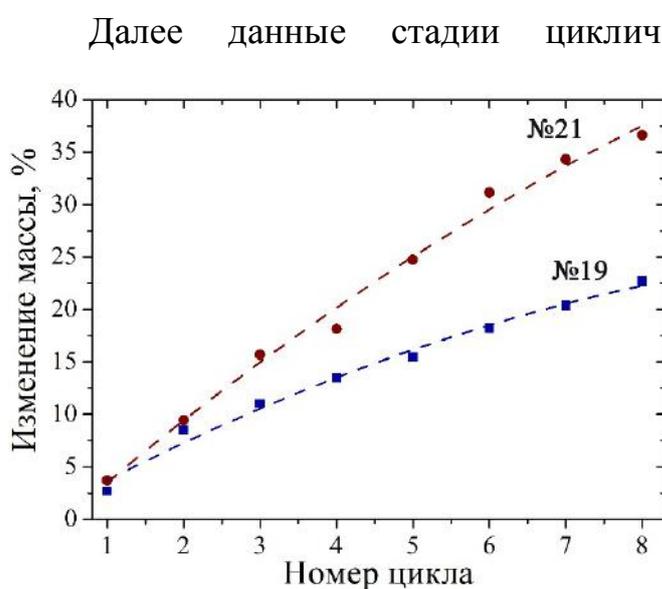


Рис. 51 Изменение массы пористых SiC-каркасов при циклическом заполнении их порового пространства TiC-матрицей

гидролитическая активность прекурсоров и, соответственно, более высокая скорость гелеобразования их растворов. Таким образом, в ходе инфильтрации SiC-каркасов данными растворами в первом случае до момента гелеобразования в объём порового пространства успевало проникнуть меньшее количество раствора. Далее заполненные гелями каркасы подвергались ступенчатой сушке и высокотемпературной обработке (1400°C, 2ч) при пониженном давлении с целью карботермического синтеза высокодисперсной TiC-матрицы в

Далее данные стадии циклически повторялись 8 раз, что сопровождалось увеличением массы образцов на 23 (эксп. №19) и 36% (эксп. №21). Как видно из графиков (рис. 51), в случае более высокой скорости гелеобразования растворов прекурсоров наблюдается менее активное заполнение TiC-матрицей порового пространства SiC-каркасов.

По результатам рентгенофазового анализа поверхности полученных композиционных материалов (рис. 52), отмечается присутствие целевых фаз карбидов титана и кремния.

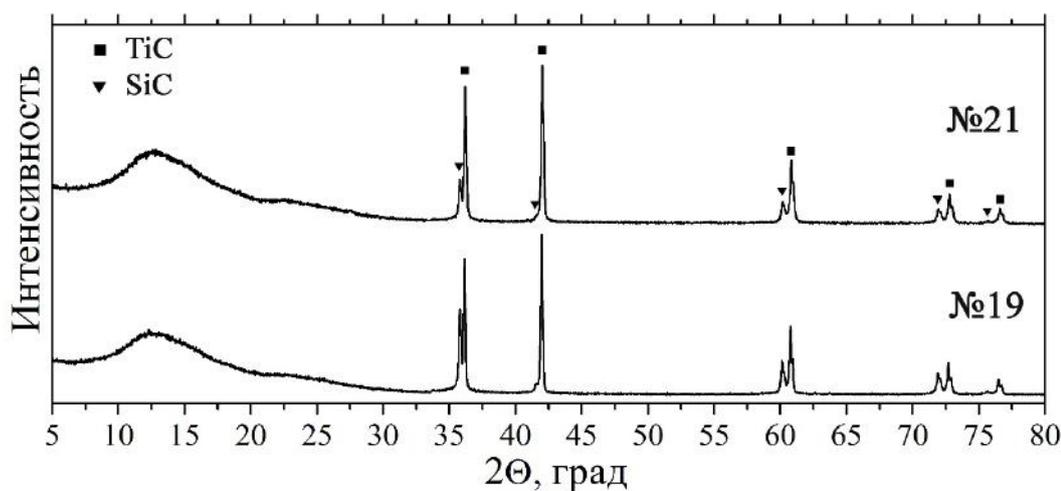


Рис. 52 Рентгенограммы поверхности полученных функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC

Анализ объёмной микроструктуры полученных композитов был проведён с помощью рентгеновской компьютерной микротомографии (рис. 53). На основании объёмного сканирования модифицированной керамики были выделены характерные области материала для проведения расчетов статистических параметров материалов в центральной и приповерхностной областях (куб с ребром 500 мкм, отмечен на проекции XY, синим отмечен приповерхностный слой, красным центральная область) и построена модель пустотного пространства композита (куб с ребром 250 мкм, также в двух областях). Как видно из плоскостных срезов, в случае более высокой скорости гелеобразования растворов прекурсоров (обр. №19) модифицированный TiC-матрицей приповерхностный слой является более тонким.

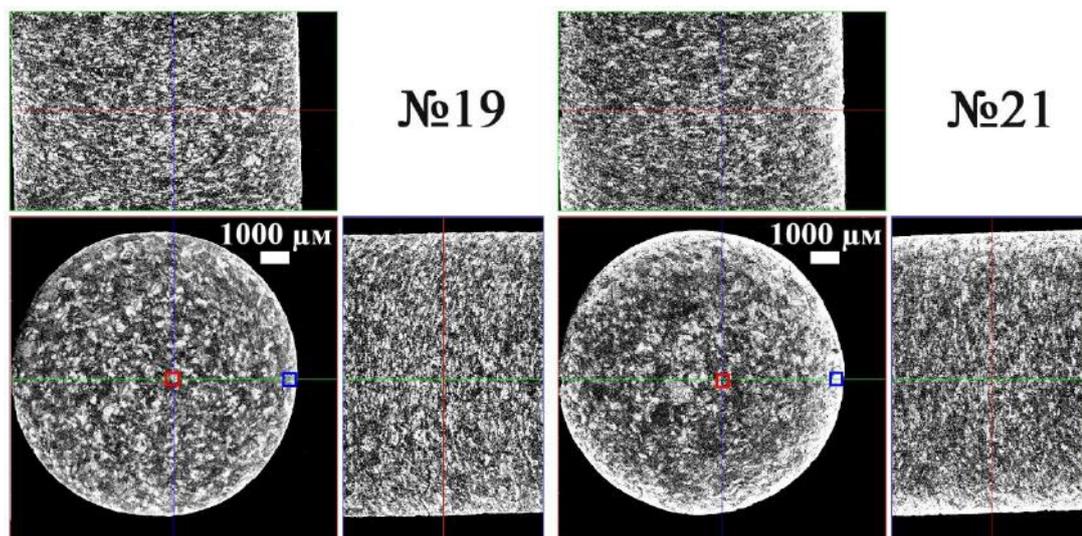


Рис. 53 Рентгеновские плоскостные срезы полученных функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC

Построенные объёмные модели для приповерхностных областей обоих композитов наглядно демонстрируют различия в степени заполнения порового пространства SiC-каркасов нанокристаллической матрицей карбида титана (рис. 54-55). Как видно из реконструированных моделей, в случае быстрого гелеобразования раствор не успевает пройти на достаточно большую глубину в объём SiC-каркаса, о чём свидетельствует большой объём пор в указанной на плоскостных срезах приповерхностной области.

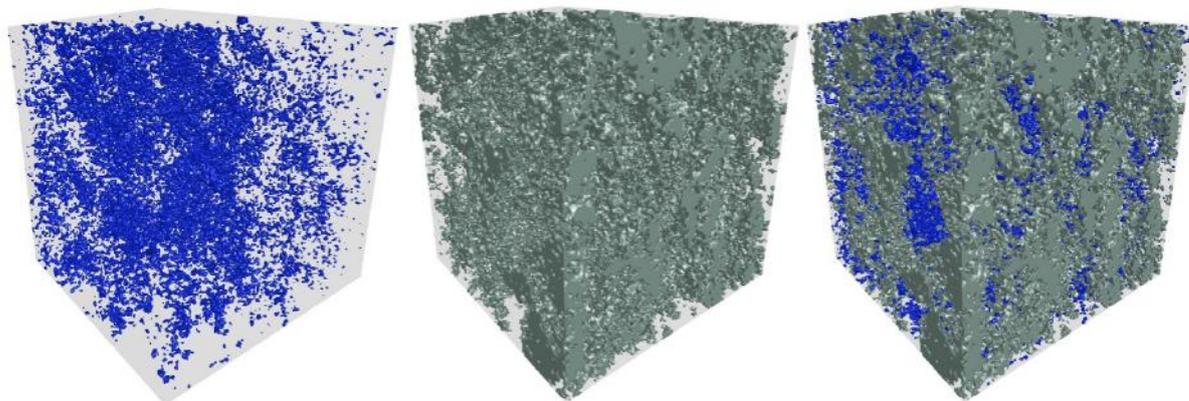


Рис. 54 Объёмная модель строения пустотного пространства, твёрдой фазы и их совмещение (слева направо) в приповерхностной зоне композита №19

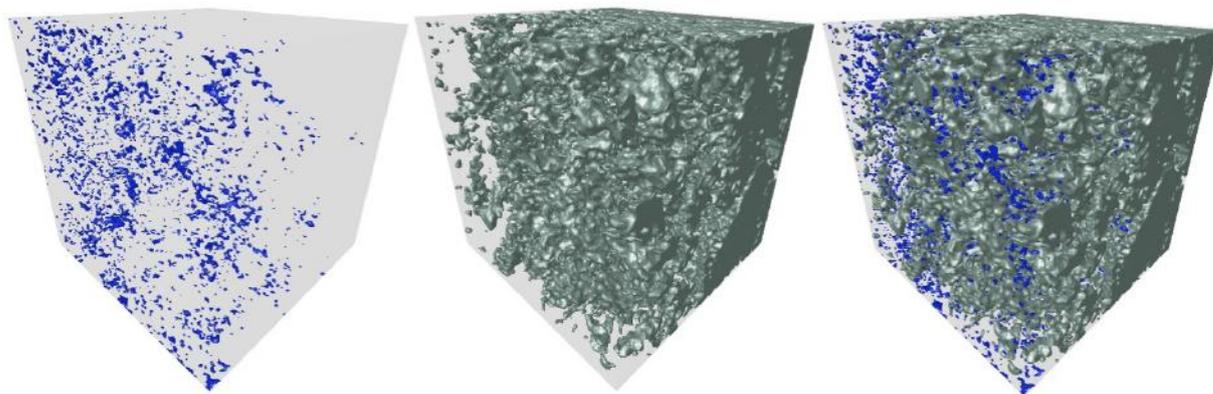


Рис. 55 Объемная модель строения пустотного пространства, твёрдой фазы и их совмещение (слева направо) в приповерхностной зоне композита №21

Поровое пространство в приповерхностной и центральной областях было также представлено в виде модели шаров и цилиндров (рис. 56), что позволяет количественно оценить структуру пор и соединяющих их каналов.

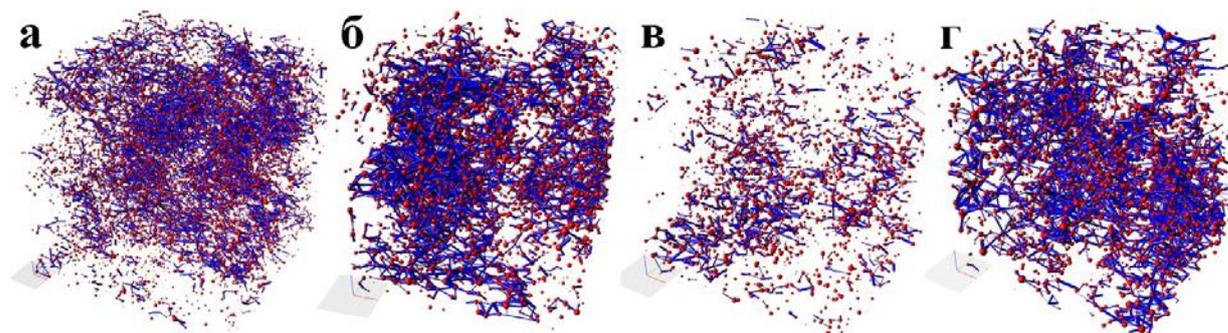


Рис. 56. Строение порового пространства в виде модели шаров и цилиндров в приповерхностной (а, в) и центральной областях (б, г) образцов №19 (а, б) и 21 (в, г)

По результатам количественного анализа объёмной микроструктуры образцов установлено, что в приповерхностной области происходит снижение числа пор и каналов, их размер также уменьшается по сравнению с центральными областями композитов. Для приповерхностной области образца №21 наблюдается меньшее количество пор и каналов, чем для образца №19. Метод рентгеновской томографии позволяет определить пористость материала, основываясь на рентгеновской плотности материала. Так, видно, что композит №21 обладает пористостью в приповерхностной области около 2,9%, что почти в 3 раза меньше, чем для образца №19 (8,3%) (таблица 9). Также наблюдается снижение пористости в центральной зоне для образца №21, что свидетельствует о более существенном заполнении внутреннего

объёма композита. Но в целом внутреннее поровое строение для полученных материалов имеет схожие параметры, а отклонения находятся в пределах погрешности измерений и метода вычисления.

Таблица 9. Структурные параметры центральной и приповерхностной областей полученных композитов (по данным рентгеновской компьютерной микротомографии)

	П _{об} , %	П _з , %	N _п , ед.	N _к , ед.	N _{ф.и.э.} , ед.	l _к / r _к	V _п , МКМ ³	V _к , МКМ ³	r _п , МКМ	r _к , МКМ	l _к , МКМ
Ц19	12,74	2,12	63499	76014	27902	15,86	5284	584	4,23	2,20	33,01
Ц21	11,86	1,97	63207	74523	27941	16,16	5312	594	4,24	2,19	33,41
П19	8,26	3,97	60315	54338	46944	15,73	3847	534	3,79	2,02	30,24
П21	2,86	2,26	29226	15692	38485	14,64	2724	461	3,35	1,92	26,86

Буквами «Ц» и «П» обозначены центральные и приповерхностные области, соответственно

В таблице 9 обозначены: П_{об} – общая пористость, П_з – закрытая пористость, N_п – количество пор, N_к – количество каналов, N_{ф.и.э.} – число физически изолированных элементов, l_к/ r_к – среднее отношение длины каналов к их радиусу, V_п и V_к – средние объёмы пор и каналов, r_п и r_к – средние радиусы пор и каналов, а также l_к – средняя длина каналов.

Для полученных композиционных материалов были определены также конструкционные свойства, а также удельная площадь поверхности и средний размер пор с помощью сорции азота и ртутной порометрии (табл. 10). Как видно из таблицы, с увеличением количества введённой TiC-матрицы в объём пористого SiC-каркаса растут и его прочностные характеристики, снижается удельная площадь поверхности и размер пор, определённый методом низкотемпературной сорбции азота.

Таблица 10. Предел прочности при сжатии σ , удельная площадь поверхности, определенная по данным низкотемпературной сорбции азота (S_{N_2}) и ртутной порометрии (S_{Hg}), а также соответствующие величины средних диаметров пор D полученной керамики в зависимости от условий заполнения

	σ , МПа	S_{N_2} , м ² /г	D_{PN_2} , нм	S_{Hg} , м ² /г	D_{PHg} , нм
№19	27	3,3	5,1	5,4	254
№21	31	2,7	4,1	4,7	255

По виду изотерм адсорбции и десорбции азота видно (рис. 57), что при увеличении количества введённой TiC-матрицы происходит уменьшение объёма пор при сохранении их формы.

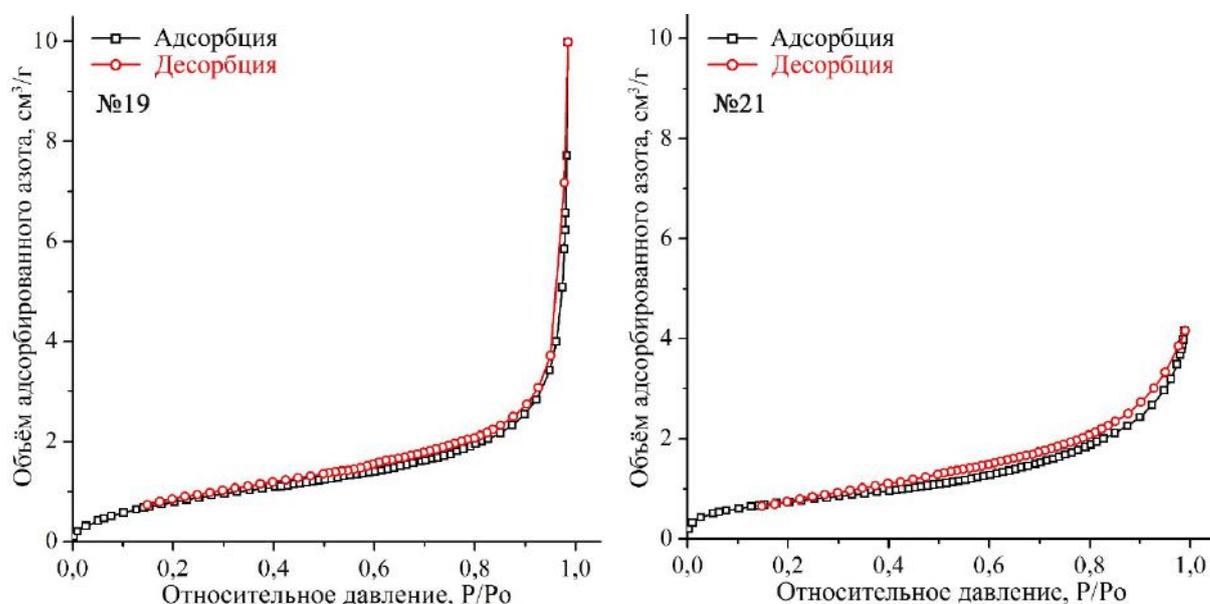


Рис. 57 Изотермы адсорбции и десорбции азота для полученных функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC

Таким образом, было показано, что применение растворов гетеролигандных комплексов состава $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ с заданной реакционной способностью при гидролизе позволяет направленным образом заполнять поровое пространство пористых SiC-каркасов высокодисперсной TiC-матрицей с необходимой глубиной её проникновения в объём материала, что определяет конструкционные и функциональные свойства получаемых керамоматричных функционально-градиентных композитов SiC/TiC.

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 « $\text{TiO}_2\text{-C}$ » 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 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$ 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 $\sim 100^\circ$ 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°C для плёнок TiO_2 , нанесённых 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°C ниже, чем для однослойных плёнок.
4. Показана существенная зависимость между чувствительностью тонкопленочного газового сенсора на кислород и дисперсностью, и фазовым составом нанокристаллических плёнок TiO_2 . При этом наблюдалось снижение

отклика R_{O_2}/R_{Ar} на 15 % O_2 при рабочей температуре $350^\circ C$ более чем в 9,5 раз (с 19,3 до 2,0) при увеличении температуры термообработки с 500 до $800^\circ C$.

5. Показана зависимость от структуры прекурсоров реакционной способности и микроструктуры высокодисперсных составов « TiO_2-C », 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-C » 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 ($1500-1700^\circ C$) высокодисперсных систем « TiO_2-C », 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-C ».

7. Изучен процесс получения функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC при золь-гель синтезе в объеме 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места : приглашение в новый мир физики * / Фейнман Р.Ф. // Российский Химический Журнал – 2000. – Т. XLVI – № 5 – С.4–6.
2. Taniguchi, N. On the Basic Concept of Nanotechnology / Taniguchi, N // Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo. Part II. – Japan Society of Precision Engineering, 1974. – P.18-23.
3. Zhang Q. The road for nanomaterials industry: A review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage / Zhang Q., Huang J.Q., Qian W.Z., Zhang Y.Y., Wei F. // Small – 2013. – V. 9 – № 8 – P.1237–1265.
4. Zhang B.T. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review / Zhang B.T., Zheng X., Li H.F., Lin J.M. // Anal. Chim. Acta – 2013. – V. 784 – P.1–17.
5. Llobet E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review / Llobet E. // Sens. Actuators, B– 2013. – V. 179 – P.32–45.
6. Bruce P.G. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries / Bruce P.G., Scrosati B., Tarascon J.-M. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – V. 47 – № 16 – P.2930–2946.
7. Liu X. A Review on the Synthesis of Manganese Oxide Nanomaterials and Their Applications on Lithium-Ion Batteries / Liu X., Chen C., Zhao Y., Jia B. // Journal of Nanomaterials. – 2013. – V. 2013 – 736375.
8. Yin Y.X. Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries / Yin Y.X., Wan L.J., Guo Y.G. // Chin. Sci. Bull. – 2012. – V. 57 – № 32 – P.4104–4110.
9. Tian Q. Elaborately prepared hierarchical structure titanium dioxide for remarkable performance in lithium storage / Tian Q., Luo D., Li X., Zhang Z., Yang L., Hirano S.I. // J. Power Sources – 2016. – V. 313 – P.189–197.
10. Riley M. Recent Advances in nanomaterials for gene delivery—a review / Riley

- M., Vermerris W. // *Nanomaterials* – 2017. – V. 7 – № 5 – С.94.
11. Bardhan N.M. 30 Years of advances in functionalization of carbon nanomaterials for biomedical applications: a practical review / Bardhan N.M. // *J. Mater. Res.* – 2017. – V. 32 – № 1 – С.107–127.
 12. Сергеев Г.Б. *Нанохимия* / Г. Б. Сергеев – Москва: Изд-во МГУ, 2003. – 288с.
 13. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* 2-е изд. / Гусев А.И. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416с.
 14. Андриевский Р.А. *Наноструктурные материалы* / Андриевский Р.А., Рагуля А.В. – Москва: Издательский центр «Академия», 2005. – 192с.
 15. Пул Ч. *Нанотехнологии* / Пул Ч., Ф. Оуэнс – Москва: Техносфера, 2005. – 336с.
 16. Malkov A.A. Molecular layering of phosphorus oxide structures on the surface of gamma alumina / Malkov A.A., Chernyakova N. V., Zhilyaeva N.A., Malygin A.A. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2016. – V. 89 – № 10 – P.1573–1578.
 17. Brinker C.J. *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, / C. J. Brinker, G. W. Scherer – San Diego: Academic Press, 1990. – 908с.
 18. Максимов, А.И. *Основы золь-гель-технологии нанокompозитов* / Максимов, А.И., В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова – СПб: ООО «Техномедиа / Изд-во Элмор», 2008. – 255 с
 19. Giordano C. Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry / Giordano C., Antonietti M. // *Nano Today* – 2011. – V. 6 – № 4 – P.366–380.
 20. Simonenko N.P. Production of 8% Y₂O₃-92% ZrO₂ (8YSZ) thin films by sol-gel technology / Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. of Inorg. Chem.* – 2015. – V. 60 – № 7 – P.795–803.
 21. Egorova T.L. Liquid-phase synthesis and physicochemical properties of xerogels, nanopowders and thin films of the CeO₂-Y₂O₃ system / Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Shilova O.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. of Inorg. Chem.* – 2016. – V. 61 – № 9 –

P.1061–1069.

22. Севастьянов В.Г. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов титана, циркония и гафния / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. // Журн. неорг. химии – 2011. – Т. 56 – № 5 – С.707–719.
23. 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.
24. Симоненко Е.П. Исследование процесса синтеза нанокристаллического сложного карбида тантала–циркония / Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Ежов Ю. С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Ядерная физика и инжиниринг – 2014. – Т. 5 – № 4 – С.337–345.
25. Simonenko E.P. Synthesis of Highly Dispersed Super-refractory Tantalum-Zirconium Carbide Ta_4ZrC_5 and Tantalum-Hafnium Carbide Ta_4HfC_5 via Sol-gel Technology / Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Y.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. of Inorg. Chem.– 2011. – V. 56 – № 11 – P.1681–1687.
26. Simonenko E.P. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications / Simonenko E.P., Sevast'yanov D. V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. of Inorg. Chem.– – 2013. – V. 58 – № 14 – P.1669–1693.
27. Simonenko E.P. Gel formation during sol–gel synthesis of silicon dioxide / Simonenko E.P., Derbenev A. V., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. of Inorg. Chem.– – 2015. – V. 60 – № 12 – P.1444–1451.
28. MacWan D.P. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications / MacWan D.P., Dave P.N., Chaturvedi S. // J. Mater. Sci. – 2011. – V. 46 – №

- 11 – P.3669–3686.
29. Haidry A. Hydrogen gas sensors based on nanocrystalline TiO₂ thin films / Haidry A., Schlosser P., Durina P., Mikula M., Tomasek M., Plecenik T., Roch T., Pidik A., Stefecka M., Noskovic J., Zahoran M., Kus P., Plecenik A. // *Cent. Eur. J. Phys* – 2011. – V. 9 – № 5 – P.1351–1356.
30. Yang W. Amperometric nitrite sensor based on hemoglobin/colloidal gold nanoparticles immobilized on a glassy carbon electrode by a titania sol-gel film / Yang W., Bai Y., Li Y., Sun C. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – V. 382 – № 1 – P.44–50.
31. Zhang T. A sensitive mediator-free tyrosinase biosensor based on an inorganic-organic hybrid titania sol-gel matrix / Zhang T., Tian B., Kong J., Yang P., Liu B. // *Anal. Chim. Acta* – 2003. – V. 489 – № 2 – P.199–206.
32. Lu H. Vapor-surface sol-gel deposition of titania alternated with protein adsorption for assembly of electroactive, enzyme-active films / Lu H., Yang J., Rusling J.F., Hu N. // *Electroanalysis* – 2006. – V. 18 – № 4 – P.379–390.
33. Landmann M. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ / Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2012. – V. 24 – № 19 – P.195503.
34. Hanaor D.A.H. Review of the anatase to rutile phase transformation / Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. // *J. Mater. Sci.* – 2011. – V. 46 – № 4 – P.855–874.
35. Reyes-Coronado D. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile / Reyes-Coronado D., Rodríguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M.E., Cab C., Coss R. de, Oskam G. // *Nanotechnology* – 2008. – V. 19 – № 14 – P.145605.
36. Diebold U. The surface science of titanium dioxide / Diebold U. // *Surface Science Reports* – 2003. – V. 48 – № 5–8 – P.53–229.
37. Zhang H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / Zhang H., Banfield J.F. // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8 – № 9 – P.2073–2076.
38. Ивичева С.Н. Влияние анионов, стабилизирующих золи, при синтезе

- порошков высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокмполитов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ / Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Куцев С.В., Шворнева Л.И., Юрков Г.Ю. // Физика твердого тела – 2013. – Т. 55 – № 5 – С.1027–1034.
39. Baiju K. V. An aqueous sol-gel route to synthesize nanosized lanthana-doped titania having an increased anatase phase stability for photocatalytic application / Baiju K. V., Siby C.P., Rajesh K., Krishna Pillai P., Mukundan P., Warriar K.G.K., Wunderlich W. // Mater. Chem. Phys.– 2005. – V. 90 – № 1 – P.123–127.
40. Gennari F.C. Enhancing effect of iron chlorides on the anatase-rutile transition in titanium dioxide / Gennari F.C., Pasquevich D.M. // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – V. 82 – № 7 – P.1915–1921.
41. Hu Y. Phase transformation of precipitated TiO_2 nanoparticles / Hu Y., Tsai H.L., Huang C.L. // Mater. Sci. Eng. A – 2003. – V. 344 – № 1–2 – P.209–214.
42. Alekhin A.P. Structural and electrical properties of $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y$ thin films grown by atomic layer deposition / Alekhin A.P., Chouprik A.A., Gudkova S.A., Markeev A.M., Lebedinskii Y.Y., Matveyev Y.A., Zenkevich A. V. // J. Vac. Sci. Technol., B – 2011. – V. 29 – № 1 – 01A302.
43. Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / Fujishima A., Honda K. // Nature – 1972. – V. 238 – № 5358 – P.37–38.
44. Schneider J. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials / Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. // Chem. Rev. – 2014. – V. 114 – № 19 – P.9919–9986.
45. Fujishima A. Titanium dioxide photocatalysis / Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. // J. Photochem. Photobiol. C – 2000. – V. 1 – № 1 – P.1–21.
46. Fujishima A. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches / Fujishima A., Zhang X. // C. R. Chim. – 2006. – V. 9 – № 5–6 – P.750–760.
47. Nakata K. TiO_2 photocatalysis: Design and applications / Nakata K., Fujishima

- A. // *J. Photochem. Photobiol. C* – 2012. – V. 13 – № 3 – P.169–189.
48. Sunada K. Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts / Sunada K., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A. // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – V. 32 – P.726–728.
49. Wang R. Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces / Wang R., Sakai N., Fujishima a, Watanabe T., Hashimoto K. // *J. Phys. Chem. B* – 1999. – V. 103 – № 12 – P.2188–2194.
50. Liu K. Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications / Liu K., Cao M., Fujishima A., Jiang L. // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114 – № 19 – P.10044–10094.
51. Ochiai T. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification / Ochiai T., Fujishima A. // *J. Photochem. Photobiol. C* – 2012. – V. 13 – № 4 – P.247–262.
52. Wang J. Detection and analysis of reactive oxygen species (ROS) generated by nano-sized TiO₂ powder under ultrasonic irradiation and application in sonocatalytic degradation of organic dyes / Wang J., Guo Y., Liu B., Jin X., Liu L., Xu R., Kong Y., Wang B. // *Ultrason. Sonochem.* – 2011. – V. 18 – № 1 – P.177–183.
53. Wang J. Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities / Wang J., Pan Z., Zhang Z., Zhang X., Wen F., Ma T., Jiang Y., WAng L., Xu L., Kang P. // *Ultrason. Sonochem.* – 2006. – V. 13 – № 6 – P.493–500.
54. Wang J. Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of micron-sized and nano-sized rutile titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities / Wang J., Sun W., Zhang Z., Zhang X., Li R., Ma T., Zhang P., Li Y. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. – V. 272 – № 1–2 – P.84–90.
55. O'Regan B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized

- colloidal TiO₂ films / O'Regan B., Grätzel M. // *Nature* – 1991. – V. 353 – № 6346 – P.737–740.
56. Barbe C.J.C. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications / Barbe C.J.C., Arendse F., Comte P., Jirousek M., Lenzmann F., Shklover V., Gra M., Gratzel M. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – V. 80 – № 12 – P.3157–3171.
57. Yella A. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency / Yella A., Lee H.-W., Tsao H.N., Yi C., Chandiran A.K., Nazeeruddin M.K., Diao E.W.-G., Yeh C.-Y., Zakeeruddin S.M., Gratzel M. // *Science* – 2011. – V. 334 – № 6056 – P.629–634.
58. Burschka J. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells / Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. // *Nature* – 2013. – V. 499 – № 7458 – P.316–319.
59. Etgar L. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells / Etgar L., Gao P., Xue Z., Peng Q., Chandiran A.K., Liu B., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 134 – № 42 – P.17396–17399.
60. Sarkar A. Well-organized mesoporous TiO₂ photoelectrodes by block copolymer-induced sol-gel assembly for inorganic-organic hybrid perovskite solar cells / Sarkar A., Jeon N.J., Noh J.H., Seok S. Il // *J. Phys. Chem. C* – 2014. – V. 118 – № 30 – P.16688–16693.
61. Yue Y. Polymer-assisted construction of mesoporous TiO₂ layers for improving perovskite solar cell performance / Yue Y., Umeyama T., Kohara Y., Kashio H., Itoh M., Ito S., Sivaniah E., Imahori H. // *J. Phys. Chem. C* – 2015. – V. 119 – № 40 – P.22847–22854.
62. Colella S. Elusive presence of chloride in mixed halide perovskite solar cells / Colella S., Mosconi E., Pellegrino G., Alberti A., Guerra V.L.P.P., Masi S., Listorti A., Rizzo A., Condorelli G.G., Angelis F. De, Gigli G., Angelis F. De,

- Gigli G., Masi S., Listorti A., Rizzo A., Condorelli G.G., Angelis F. De, Gigli G. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – V. 5 – № 20 – P.3532–3538.
63. Anitha V.C. Recent developments in TiO₂ as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications / Anitha V.C., Banerjee A.N., Joo S.W. // *J. Mater. Sci.* – 2015. – V. 50 – № 23 – P.7495–7536.
64. Wang H. A micro oxygen sensor based on a nano sol-gel TiO₂ thin film / Wang H., Chen L., Wang J., Sun Q., Zhao Y. // *Sensors* – 2014. – V. 14 – № 9 – P.16423–16433.
65. Hazra A. Studies on a resistive gas sensor based on sol – gel grown nanocrystalline p-TiO₂ thin film for fast hydrogen detection / Hazra A., Das S., Kanungo J., Sarkar C.K., Basu S. // *Sensors & Actuators: B. Chemical* – 2013. – V. 183 – P.87–95.
66. Dutta D. Studies on p-TiO₂/n-graphene heterojunction for hydrogen detection / Dutta D., Hazra S.K., Das J., Sarkar C.K., Basu S. // *Sens. Actuators, B* – 2015. – V. 212 – P.84–92.
67. Xie T. UV-assisted room-temperature chemiresistive NO₂ sensor based on TiO₂ thin film / Xie T., Sullivan N., Steffens K., Wen B., Liu G., Debnath R., Davydov A., Gomez R., Motayed A. // *J. Alloy. Comp.* – 2015. – V. 653 – № 2 – P.255–259.
68. Muthukrishnan K. Highly selective acetaldehyde sensor using sol-gel dip coated nano crystalline TiO₂ thin film / Muthukrishnan K., Vanaraja M., Boomadevi S., Karn R.K., Rayappan J.B.B., Singh V., Pandiyan K. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* – 2015. – V. 26 – № 7 – P.5135–5139.
69. Nenova Z. Combined influence of titania and silica precursors on the properties of thin film humidity sensing elements prepared via a sol–gel method / Nenova Z., Kozhukharov S., Nenova T., Nedeva N., Machkova M. // *Sens. Actuators, B* – 2016. – V. 224 – P.143–152.
70. Wang J. Freestanding TiO₂ nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via

- electrochemical anodization / Wang J., Lin Z. // *Chem. Mater.* – 2008. – № 20 – P.1257–1261.
71. Ahn J.Y. Aero-sol-gel synthesis and photovoltaic properties of mesoporous TiO₂ nanoparticles / Ahn J.Y., Cheon H.K., Kim W.D., Kang Y.J., Kim J.M., Lee D.W., Cho C.Y., Hwang Y.H., Park H.S., Kang J.W., Kim S.H. // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 188 – P.216–221.
72. Suci R. Metal propionate synthesis of TiO₂ nanomaterials / Suci R., Marian I., Bratu I. // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 584 – P.159–166.
73. Khomane R.B. Microemulsion-mediated sol – gel synthesis of mesoporous rutile TiO₂ nanoneedles and its performance as anode material for Li-ion batteries / Khomane R.B. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 356 – № 1 – P.369–372.
74. Wang X. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts / Wang X., Li Z., Shi J., Yu Y. // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114 – № 19 – P.9346–9384.
75. Wei F. Various TiO₂ microcrystals: Controlled synthesis and enhanced photocatalytic activities / Wei F., Zeng H., Cui P., Peng S., Cheng T. // *Chem. Eng. J.* – 2008. – V. 144 – P.119–123.
76. You Y. Preparation of continuous TiO₂ fibers by sol – gel method and its photocatalytic degradation on formaldehyde / You Y., Zhang S., Wan L., Xu D. // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258 – № 8 – P.3469–3474.
77. Duraisamy N. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of TiO₂-SnO₂ composite nanoparticles / Duraisamy N., Thangavelu R.R. // *Adv. Mater. Res.* – 2013. – V. 678 – P.373–377.
78. El-Sherbiny S Synthesis, characterization and application of TiO₂ nanopowders as special paper coating pigment /El-Sherbiny S., Fatma Morsy F., Samir M., Fouad O.A. // *Appl Nanosci* – 2014. – V. 4 – P.305–313.
79. Shieh D. TiO₂ derived from TiC reaction in HNO₃: Investigating the origin of textural change and enhanced visible-light absorption and applications in catalysis / Shieh D., Huang S., Lin Y., Lin Y., Lin J., Yeh T., Teng H. //

- Microporous Mesoporous Mater. – 2013. – V. 167 – P.237–244.
80. Chigane M. Preparation of titanium dioxide thin films by indirect-electrodeposition / Chigane M., Shinagawa T., Tani J. ichi // *Thin Solid Films* – 2017. – V. 628 – P.203–207.
81. Amano F. Rutile titanium dioxide prepared by hydrogen reduction of Degussa P25 for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution / Amano F., Nakata M., Yamamoto A., Tanaka T. // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – V. 6 – № 14 – P.5693–5699.
82. Sakai M. Bio-inspired highly hydrophobic surface with ecdysis behavior using an organic monolithic resin and titanium dioxide photocatalyst / Sakai M., Kato T., Ishizuka N., Isobe T., Nakajima A., Fujishima A. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2016. – V. 77 – № 1 – P.257–265.
83. Wang J. Preparation of nano-sized mixed crystal TiO_2 -coated $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ by sol-gel method for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation / Wang J., Li J., Liu B., Xie Y., Han G., Li Y., Zhang L., Zhang X. // *Water Sci. Technol.* – 2009. – V. 60 – № 4 – P.917–926.
84. Xu R. Photocatalytic degradation of organic dyes under solar light irradiation combined with $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{Fe}$ - and Co -doped TiO_2 coated composites / Xu R., Li J., Wang J., Wang X., Liu B., Wang B., Luan X., Zhang X. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* – 2010. – V. 94 – № 6 – P.1157–1165.
85. Hong X. Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide / Hong X., Wang Z., Cai W., Lu F., Zhang J., Yang Y., Ma N., Liu Y. // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17 – № 6 – P.1548–1552.
86. Kozhukharov S. Humidity sensing elements based on cerium doped titania-silica thin films prepared via a sol-gel method / Kozhukharov S., Nenova Z., Nenov T., Nedev N., Machkova M. // *Sens. Actuators, B* – 2015. – V. 210 – P.676–684.
87. Huang Y. TiO_2 sub-microsphere film as scaffold layer for efficient perovskite solar cells / Huang Y., Zhu J., Ding Y., Chen S., Zhang C., Dai S. // *ACS Appl.*

- Mater. Interfaces – 2016. – V. 8 – № 12 – P.8162–8167.
88. Khalifa Z.S. Photocatalytic and optical properties of titanium dioxide thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition / Khalifa Z.S., Mahmoud S.A. // *Physica E*– 2017. – V. 91 – P.60–64.
 89. Niemelä J.-P. Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: a review / Niemelä J.-P., Marin G., Karppinen M. // *Semicond. Sci. Technol.* 32 093005 – 2017. – V. 32 – 093005
 90. Gómez R. Effect of sulfation on the photoactivity of TiO₂ sol – gel derived catalysts / Gómez R., López T., Ortiz-islas E., Navarrete J., Sánchez E., Tzompanztzi F., Bokhimi X. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2003. – V. 193 – P.217–226.
 91. López T. Role of hydrolysis degree in the drug-matrix interactions of nanosized sol-gel titania reservoirs for epilepsy treatment / López T., Espinoza K., Kozina A., Galano A., Alexander-Katz R. // *J. Phys. Chem. C* – 2010. – V. 114 – № 47 – P.20022–20027.
 92. Choi H. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications / Choi H., Stathatos E., Dionysiou D.D. // *Appl. Catal., B*– 2006. – V. 63 – № 1–2 – C.60–67.
 93. Pelaez M. Visible light-activated N-F-codoped TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water / Pelaez M., la Cruz A.A. de, Stathatos E., Falaras P., Dionysiou D.D. // *Catal. Today*– 2009. – V. 144 – № 1–2 – P.19–25.
 94. Tadanaga K. Superhydrophobic - superhydrophilic micropatterning on flowerlike alumina coating film by the sol - gel method / Tadanaga K., Morinaga J., Matsuda A., Minami T. // *Chem. Mater.*– 2000. – V. 12 – № 3 – P.590–592.
 95. Matsuda A. Transparent anatase nanocomposite films by the sol–gel process at low temperatures / Matsuda A., Kotani Y. // *J. Eur. Ceram. Soc.*– 2000. – V.

- 83 – № 1 – P.229–231.
96. Katagiri K. Tunable UV-responsive organic - inorganic hybrid capsules / Katagiri K., Koumoto K., Iseya S., Sakai M., Matsuda a., Caruso F. // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21 – № 2 – P.11572–11573.
97. Yang H. Preparation of monolithic titania aerogels with high surface area by a sol–gel process combined surface modification / Yang H., Zhu W., Sun S., Guo X. // *RSC Advances* – 2014. – V. 4 – P.32934.
98. Fu X. Arrays of Au-TiO₂ Janus-like nanoparticles fabricated by block copolymer templates and their photocatalytic activity in the degradation of methylene blue / Fu X., Liu J., Yang H., Sun J., Li X., Zhang X., Jia Y. // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 130 – № 1–2 – P.334–339.
99. Agafonov A. V Unexpected effects of activator molecules' polarity on the electroreological activity of titanium dioxide nanopowders / Agafonov A. V, Davydova O.I., Krayev A.S., Ivanova O.S., Evdokimova O.L., Gerasimova T. V, Baranchikov A.E., Kozik V. V, Ivanov V.K. // *J. Phys. Chem. B* 2017 – V.121 – P. 6732–6738.
100. Shapovalov V.I. Modification of the glass surface by titanium dioxide films synthesized through the sol–gel method / Shapovalov V.I., Shilova O.A., Smirnova I. V., Zav'yalov A. V., Lapshin A.E., Magdysyuk O. V., Panov M.F., Plotnikov V. V., Shutova N.S. // *Glass Physics and Chemistry* – 2011. – V. 37 – № 2 – P.150–156.
101. Nabavi M. Chemical modification of metal alkoxides by solvents: A way to control sol-gel chemistry / Nabavi M., Doeuff S., Sanchez C., Livage J. // *J. Non-Cryst. Solids* – 1990. – V. 121 – № 1–3 – P.31–34.
102. Peace B.W. Polymers from the hydrolysis of tetraethoxysilane / Peace B.W., Mayhan K.G., Montle J.F. // *Polymer* – 1973. – V. 14 – № 9 – P.420–422.
103. Livage J. Sol-gel chemistry of transition metal oxides / Livage J., Henry M., Sanchez C. // *Progress in Solid State Chemistry* – 1988. – V. 18 – № 4 –P.259–341.

104. Blanchard J. Structural characterization of titanium-oxo-polymers synthesized in the presence of protons or complexing ligands as inhibitors / Blanchard J., Ribot F., Sanchez C., Bellot P.V., Trokiner A. // *J. Non-Cryst. Solids* – 2000. – V. 265 – № 1 – P.83–97.
105. Ponton A. Rheology of titanium oxide based gels: Determination of gelation time versus temperature / Ponton A., Barboux-Doeuff S., Sanchez C. // *Colloids Surf., A* – 2000. – V. 162 – № 1–3 – P.177–192.
106. Ponton A. Rheological investigation of the sol–gel transition: effect of hydrolysis variation in silicon oxide and titanium oxide based matrices / Ponton A., Griesmar P., Barboux-Doeuff S., Sanchez C. // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11 – P.3125–3129.
107. Ponton A. Physico-chemical control of sol-gel transition of titanium alkoxide-based materials studied by rheology / Ponton A., Barboux-Doeuff S., Sanchez C. // *J. Non-Cryst. Solids* – 2005. – V. 351 – № 1 – P.45–53.
108. Sonawane R.S. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating / Sonawane R.S., Hegde S.G., Dongare M.K. // *Mater. Chem. Phys.*– 2003. – V. 77 – № 3 – P.744–750.
109. Sonawane R.S. Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating / Sonawane R.S., Kale B.B., Dongare M.K. // *Mater. Chem. Phys.*– 2004. – V. 85 – № 1 – P.52–57.
110. Sonawane R.S. Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight / Sonawane R.S., Dongare M.K. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – V. 243 – № 1 – P.68–76.
111. Akbarzadeh R. Vanadia-titania thin films for photocatalytic degradation of formaldehyde in sunlight / Akbarzadeh R., Umbarkar S.B., Sonawane R.S., Takle S., Dongare M.K. // *Appl. Catal., A* – 2010. – V. 374 – № 1–2 – P.103–109.
112. 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.
113. Sevast'yanov V.G. Synthesis of ultrafine refractory oxides zirconia-hafnia-yttria by sol-gel technology / Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 57 – № 3 – P.307–312.
114. Simonenko E.P. Synthesis of ultrafine yttrium aluminum garnet using sol-gel technology / Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 57 – № 12 – P.1521–1528.
115. Xiong J. Tool life and wear of WC-TiC-Co ultrafine cemented carbide during dry cutting of AISI H13 steel / Xiong J., Guo Z., Yang M., Wan W., Dong G. // Ceram. Int. – 2013. – V. 39 – № 1 – P.337–346.
116. Li W. The temperature-dependent fracture strength model for ultra-high temperature ceramics / Li W., Yang F., Fang D. // Acta. Mech. Sin. – 2010. – V. 26 – № 2 – P.235–239.
117. Dash R. Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications / Dash R., Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Laudisio G., Singer J., Fischer J., Kucheyev S. // Carbon – 2006. – V. 44 – № 12 – P.2489–2497.
118. Gasch M.J. Ultra High Temperature Ceramic Composites / Gasch M.J., Ellerby D.T., Johnson S.M. // Handbook of Ceramic Composites – 2005. – P.197–224.
119. Pierson H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications / H.O. Pierson – Park Ridge: Noyes Publications. - 1996. – 362p. – P.55–80.
120. Rudy E. Ti-C and Zr-C System, Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems / Rudy E. // Air Force Materials Laboratory – 1965. – V. 2 – P.1–51.
121. Huo K. Synthesis and field emission properties of titanium carbide nanowires / Huo K., Hu Y., Ma Y., Lu Y., Hu Z., Chen Y. // Nanotechnology – 2007. – V. 18 – № 14 – P.145615.

122. Scott A. Theoretical investigation of the ELNES of transition metal carbides for the extraction of structural and bonding information / Scott A., Brydson R., MacKenzie M., Craven A. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter* – 2001. – V. 63 – № 24 – P.1–13.
123. Ma L. Preparation and characterization of Ir/TiC catalyst for oxygen evolution / Ma L., Sui S., Zhai Y. // *J. of Power Sources* – 2008. – V. 177 – № 2 – P.470–477.
124. Ignaszak A. Titanium carbide and its core-shelled derivative TiC@TiO₂ as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells / Ignaszak A., Song C.J., Zhu W.M., Zhang J.J., Bauer A., Baker R., Neburchilov V., Ye S., Campbell S. // *Electrochim. Acta* – 2012. – V. 69 – № 2010 – P.397–405.
125. Cheng G. Fabrication of hierarchical porous carbide-derived carbons by chlorination of mesoporous titanium carbides / Cheng G., Long D.H., Liu X.J., Ling L.C. // *Xinxing Tan Cailiao/ New Carbon Mater.* – 2009. – V. 24 – № 3 – P.243–250.
126. Becker P. Chlorination of titanium carbide for the processing of nanoporous carbon: A kinetic study / Becker P., Glenk F., Kormann M., Popovska N., Etzold B.J.M. // *Chem. Eng. J.* – 2010. – V. 159 – № 1–3 – P.236–241.
127. Zhao Y. Titanium carbide derived nanoporous carbon for supercapacitor applications / Zhao Y., Wang W., Xiong D., Shao G., Xia W. // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2011. – V. 37 – № 24 – P.19395–19400.
128. Yu T. Ordered mesoporous nanocrystalline titanium-carbide/carbon composites from in situ carbothermal reduction / Yu T., Deng Y., Wang L., Liu R., Zhang L., Tu B., Zhao D. // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19 – № 17 – P.2301–2306.
129. Chmiola J. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance / Chmiola J., Yushin G., Dash R., Gogotsi Y. // *J. Power Sources* – 2006. – V. 158 – № 1 – P.765–772.
130. Come J. A non-aqueous asymmetric cell with a TiC-based two-dimensional

- negative electrode / Come J., Naguib M., Rozier P., Barsoum M.W., Gogotsi Y., Taberna P.-L., Morcrette M., Simon P. // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – V. 159 – № 8 – P.A1368–A1373.
131. Pogozhev Y.S. SHS of TiC-TiNi composites: effect of initial temperature and nanosized refractory additives / Pogozhev Y.S., Potanin A.Y., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Y., Rogachev A.S. // *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* – 2012. – V. 21 – № 4 – P.202–211.
132. Rambo C.R. Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing / Rambo C.R., Cao J., Rusina O., Sieber H. // *Carbon* – 2005. – V. 43 – № 6 – P.1174–1183.
133. Preiss H. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors / Preiss H., Berger L.-M., Schultze D. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 19 – P.195–206.
134. Zhong J. Formation of novel mesoporous TiC microspheres through a sol-gel and carbothermal reduction process / Zhong J., Liang S., Zhao J., Wu W.D., Liu W., Wang H., Chen X.D., Cheng Y.B. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32 – № 12 – P.3407–3414.
135. Sevastyanov V.G. Low-temperature synthesis of nanodispersed titanium, zirconium, and hafnium carbides / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Ezhov Y.S., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2011. – V. 56 – № 5 – P.661–672.
136. Merzhanov A.G. Titanium carbide produced by self-propagating high-temperature synthesis valuable abrasive material / Merzhanov A.G., Karyuk G.G., Borovinskaya I.P., Sharivker S.Y., Moshkovskii E.I., Prokudina V.K., Dyad'ko E.G. // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* – 1981. – V. 20 – № 10 – P.709–713.
137. Holt J.B. Combustion synthesis of titanium carbide : theory and experiment / Holt J.B., Munir Z.A. // *J. Mater. Sci.* – 1986. – V. 21 – P.251–259.
138. Yamada O. High-pressure self-combustion sintering of titanium Carbide /

- Yamada O., Miyamoto Y., Koizumi M. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1987. – V. 70 – № 9 – P.206–208.
139. Kecskes L.J. microstructural properties of combustion-synthesized and dynamically consolidated titanium boride and titanium carbide / Kecskes L.J., Kottke T., Niiler A. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990. – V. 73 – № 5 – P.1274–1282.
140. Vecchio K.S. Microstructural characterization of self-propagating high-temperature synthesis/ dynamically compacted and hot-pressed titanium carbides / Vecchio K.S., Lasalvia J.C., Meyers M.A., Gray G.T. // *Metall. Trans. A* – 1992. – V. 23 – № 1 – P.87–97.
141. Kecskes L.J. Impurities in the combustion synthesis of titanium carbide / Kecskes L.J., Niiler A. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1989. – V. 72 – № 4 – P.655–661.
142. Halverson D.C. Influence of reactant characteristics on the microstructures of combustion-synthesized titanium carbide / Halverson D.C., Ewald K.H., Munir Z.A. // *J. Mater. Sci.* – 1993. – V. 28 – № 17 – P.4583–4594.
143. Zarrinfar N. Carbide stoichiometry in TiC_x and $Cu - TiC_x$ produced by self-propagating high-temperature synthesis / Zarrinfar N., Shipway P.H., Kennedy a R., Saidi a // *Scr. Mater.* – 2002. – V. 46 – P.121–126.
144. Nersisyan H.H. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized / Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. // *J. Mater. Res.* – 2002. – V.17 – P.2859–2864.
145. Niyomwas S. Synthesis of titanium carbide from wood by self-propagating high temperature synthesis / Niyomwas S. // *Songklanakarin J. Sci. Technol* – 2010. – V. 32 – № 2 – P.175–179.
146. El-Eskandarany M.S. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide alloy powders by mechanical solid state reaction / El-Eskandarany M.S. // *Metall. Mater. Trans. A* – 1996. – V. 27 – P.2374–2382.
147. Kudaka K. Mechanochemical syntheses of titanium carbide, diboride and

- nitride / Kudaka K., Iizumi K., Sasaki T. // *J. Ceram. Soc. Japan* – 1999. – V. 107 – P.1019–1024.
148. Kudaka K. Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement reaction / Kudaka K., Iizumi K., Izumi H., Sasaki T. // *J. Mater. Sci. Letters* – 2001. – V. 20 – № 17 – P.1619–1622.
149. Cui X. Synthesis of titanium carbide powder from TiO₂ and petroleum coke by reactive milling / Cui X., Cui L., Wang L., Qi M. // *Pet. Sci. Technol.* – 2002. – V. 20 – № 9–10 – P.999–1007.
150. Qi S.R. Synthesis of titanium carbide nanowires / Qi S.R., Huang X.T., Gan Z.W., Ding X.X., Cheng Y. // *J. Cryst. Growth* – 2000. – V. 219 – № 4 – P.485–488.
151. Li X. A convenient, general synthesis of carbide nanofibres via templated reactions on carbon nanotubes in molten salt media / Li X., Westwood A., Brown A., Brydson R., Rand B. // *Carbon* – 2009. – V. 47 – № 1 – P.201–208.
152. Li X. Preparation of a titanium carbide coating on carbon fibre using a molten salt method / Li X., Dong Z., Westwood A., Brown A., Zhang S., Brydson R., Li N., Rand B. // *Carbon* – 2008. – V. 46 – № 2 – P.305–309.
153. Liu X. Low-temperature preparation of titanium carbide coatings on graphite flakes from molten salts / Liu X., Zhang S. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91 – № 2 – P.667–670.
154. Naguib M. MXene: A promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries / Naguib M., Come J., Dyatkin B., Presser V., Taberna P.L., Simon P., Barsoum M.W., Gogotsi Y. // *Electrochem. Commun.* – 2012. – V. 16 – № 1 – P.61–64.
155. Lukatskaya M.R. Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide / Lukatskaya M.R., Mashtalir O., Ren C.E., Dall’Agnese Y., Rozier P., Taberna P.L., Naguib M., Simon P., Barsoum M.W., Gogotsi Y. // *Science* – 2013. – V. 341 – № 6153 – P.1502–1505.
156. Halim J. Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial

- thin films / Halim J., Lukatskaya M.R., Cook K.M., Lu J., Smith C.R., Naslund L. A., May S.J., Hultman L., Gogotsi Y., Eklund P., Barsoum M.W. // *Chem. Mater.* – 2014. – T. 26 – № 7 – P.2374–2381.
157. Udaka K. Mechanochemical syntheses of titanium carbide, diboride and nitride / Udaka K., Kiyokata , Iizumi K., Sasak T. A. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 1999. – V. 107 (11) – № 2620 – P.1019–1024.
158. Lohse B.H. Effect of starting composition on the synthesis of nanocrystalline TiC during milling of titanium and carbon / Lohse B.H., Calka A., Wexler D. // *J. Alloy. Comp.*– 2005. – V. 394 – № 1–2 – P.148–151.
159. Tong L. Synthesis of titanium carbide nano-powders by thermal plasma / Tong L., Reddy R.G. // *Scr. Mater.*– 2005. – V. 52 – № 12 – P.1253–1258.
160. Binner J.G.P. The possible role of the pre-exponential factor in explaining the increased reaction rates observed during the microwave synthesis of titanium carbide / Binner J.G.P., Hassine N.A., Cross T.E. // *J. Mater. Sci.* – 1995. – V. 30 – № 21 – P.5389–5393.
161. Lee D.W. Synthesis of nano-structured titanium carbide by Mg-thermal reduction / Lee D.W., Kim B.K. // *Scr. Mater.*– 2003. – V. 48 – № 11 – P.1513–1518.
162. Lee D.W. Mg-thermal reduction of $TiCl_4 + C_xCl_4$ solution for producing ultrafine titanium carbide / Lee D.W., Alexandrovskii S., Kim B.K. // *Mater. Chem. Phys.*– 2004. – V. 88 – № 1 – P.23–26.
163. Ma J. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route at low temperature and its thermal stability / Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Li G., Hu J. // *Mater. Sci. Eng., B* – 2008. – V. 153 – № 1–3 – P.96–99.
164. Sarkar D. Synthesis and morphological analysis of titanium carbide nanopowder / Sarkar D., Chu M., Cho S.J., Kim Y. Il, Basu B. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92 – № 12 – P.2877–2882.
165. Woo Y.C. Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO_2 / Woo Y.C., Kang H.J., Kim D.J. // *J. Eur. Ceram. Soc.*– 2007. – V. 27 – № 2–3

– P.719–722.

166. Koc R. Kinetics and phase evolution during carbothermal synthesis of titanium carbide from carbon-coated titania powder / Koc R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1997. – V. 17 – № 11 – P.1309–1315.
167. Sen W. Preparation of titanium carbide powders by carbothermal reduction of titania/charcoal at vacuum condition / Sen W., Sun H., Yang B., Xu B., Ma W., Liu D., Dai Y. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2010. – V. 28 – № 5 – P.628–632.
168. Gotoh Y. Synthesis of titanium carbide from a composite of TiO₂ nanoparticles/methyl cellulose by carbothermal reduction / Gotoh Y., Fujimura K., Koike M., Ohkoshi Y., Nagura M., Akamatsu K., Deki S. // *Mater. Res. Bull.* – 2001. – V. 36 – № 13–14 – P.2263–2275.
169. Gou H.P. Formation of submicrometer titanium carbide from a titanium dioxide encapsulated in phenolic resin / Gou H.P., Zhang G.H., Chou K.C. // *J. Mater. Sci.* – 2016. – V. 51 – № 14 – P.1–8.
170. Bae S.-T. Synthesis of Titanium Carbide Nanoparticles with a High Specific Surface Area from a TiO₂ Core-Sucrose Shell Precursor / Bae S.-T., Shin H., Jung H.S., Hong K.S. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92 – № 11 – P.2512–2516.
171. Chandra N. Synthesis of nano-TiC powder using titanium gel precursor and carbon particles / Chandra N., Sharma M., Singh D.K., Amritphale S.S. // *Mater. Lett.* – 2009. – V. 63 – № 12 – P.1051–1053.
172. Shin Y. Synthesis of hierarchical titanium carbide from titania-coated cellulose paper / Shin Y., Li X.S., Wang C., Coleman J.R., Exarhos G.J. // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 16 – № 14 – P.1212–1215.
173. Hosseinzadeh F. Precursor selection for sol-gel synthesis of titanium carbide nanopowders by a new intuitionistic fuzzy multi-attribute group decision-making model / Hosseinzadeh F., Sarpoolaki H., Hashemi H. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2014. – V. 11 – № 4 – P.681–698.

174. Zhang H. Preparation of titanium carbide powders by sol-gel and microwave carbothermal reduction methods at low temperature / Zhang H., Li F., Jia Q., Ye G. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2008. – V. 46 – № 2 – P.217–222.
175. Zalite I. Synthesis and characterization of nanosized titanium carbide by carbothermal reduction of precursor gels / Zalite I., Letlena A. // *Medziagotyra* – 2012. – V. 18 – № 1 – P.75–78.
176. Wang X. Graphene/titanium carbide composites prepared by sol-gel infiltration and spark plasma sintering / Wang X., Lu M., Qiu L., Huang H., Li D., Wang H., Cheng Y.B. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 42 – № 1 – P. 122–131.
177. Sessler W. Tribological behavior of TiC thin films grown by pulsed laser deposition (PLD)☆ / Sessler W., Donley M., Zabinski J., Walck S., Dyhouse V. // *Surf. Coat. Technol.* – 1993. – T. 56 – № 2 – P.125–130.
178. Boving H.J. Wear-resistant hard titanium carbide coatings for space applications / Boving H.J., Hintermann H.E. // *Tribol. Int.* – 1990. – T. 23 – № 2 – P.129–133.
179. Varacalle D.J. Titanium carbide coatings fabricated by the vacuum plasma spraying process / Varacalle D.J., Lundberg L.B., Herman H., Bancke G. // *Surf. Coat. Technol.* – 1996. – T. 86–87 – № 1 – P.70–74.
180. Brauer G. Positron studies of polycrystalline TiC. / Brauer G., Anwand W., Nicht E., Coleman P.G.G., Knights A.P.P., Schut H., Koegel G., Wagner N. // *J. Phys. Condens. Matter* – 1995. – V. 7 – P.9091–9099.
181. Sheats J.R. Stacked organic light-emitting diodes in full color / Sheats J.R. // *Science* – 1997. – V. 277 – № 5323 – P.191–192.
182. Rawat R.S. Room temperature deposition of titanium carbide thin films using dense plasma focus device / Rawat R.S., Lee P., White T., Ying L., Lee S. // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – V. 138 – № 2–3 – P.159–165.
183. Brama M. Effect of titanium carbide coating on the osseointegration response in vitro and in vivo / Brama M., Rhodes N., Hunt J., Ricci A., Teghil R., Migliaccio S., Rocca C. Della, Leccisotti S., Lioi A., Scandurra M., Maria G.

- De, Ferro D., Pu F., Panzini G., Politi L., Scandurra R. // *Biomaterials* – 2007. – V. 28 – № 4 – P.595–608.
184. Luo Y. Formation of titanium carbide coating with micro-porous structure / Luo Y., Ge S., Jin Z., Fisher J. // *Appl. Phys. A* – 2010. – V. 98 – № 4 – P.765–768.
185. Girolami G.S. Organometallic route to the chemical vapor deposition of titanium carbide films at exceptionally low temperatures / Girolami G.S., Jensen J.A., Pollina D.M., Allocca C.M., Kaloyeros A.E., Williams W.S. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1987. – V. 109 – № 5 – P.1579–1580.
186. Baklanova N.I. Microstructure and strength of carbon fibers surface-modified with titanium carbide / Baklanova N.I., Zima T.M., Titov A.T., Naimushina T.M., Berveno V.P. // *Inorg. Mater.* – 2008. – V. 44 – № 2 – C.121–128.
187. Zehnder T. Nanocomposite TiC/a-C:H hard coatings deposited by reactive PVD / Zehnder T., Patscheider J. // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – V. 133 – № 134 – P.138–144.
188. Cao D.M. Friction and wear characteristics of ceramic nanocomposite coatings: Titanium carbide/amorphous hydrocarbon / Cao D.M., Feng B., Meng W.J., Rehn L.E., Baldo P.M., Khonsari M.M. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79 – № 3 – P.329–331.
189. Wang D.-S. Reduced roughness and enhanced mechanical properties of multilayered diamond-like carbon films by periodic arc deposition / Wang D.-S., Chang S.-Y., Huang Y.-C., Wu J.-B., Lai H.-J., Leu M.-S. // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – V. 159 – № 6 – P.P51.
190. Sánchez-López J.C. Tribological behaviour of titanium carbide/amorphous carbon nanocomposite coatings: from macro to the micro-scale / Sánchez-López J.C., Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Fernández A. // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – V. 202 – № 16 – P.4011–4018.
191. Bhatt H.D. Thin film TiC/TaC thermocouples / Bhatt H.D., Vedula R., Desu S.B., Fralick G.C. // *Thin Solid Films* – 1999. – V. 342 – № 1 – P.214–220.

192. Wolfe D.E. Synthesis of titanium carbide/chromium carbide multilayers by the co-evaporation of multiple ingots by electron beam physical vapor deposition / Wolfe D.E., Singh J., Narasimhan K. // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – V. 160 – № 2–3 – P.206–218.
193. Wu S.J. Preparation of titanium carbide–titanium boride coatings on Ti6Al4V by PIRAC / Wu S.J., Li H., Wu S.Y., Guo Q., Guo B. // *Surf. Eng.* – 2014. – V. 30 – № 9 – P.693–696.
194. Ananthapadmanabhan P. V. Titanium carbide-iron composite coatings by reactive plasma spraying of ilmenite / Ananthapadmanabhan P. V., Taylor P.R. // *J. Alloy. Comp.*– 1999. – V. 287 – № 1–2 – P.121–125.
195. Savalani M.M. In situ formation of titanium carbide using titanium and carbon-nanotube powders by laser cladding / Savalani M.M., Ng C.C., Li Q.H., Man H.C. // *Appl. Surf. Sci.*– 2012. – V. 258 – № 7 – P.3173–3177.
196. Gadiou R. The synthesis of SiC and TiC protective coatings for carbon fibers by the reactive replica process / Gadiou R., Serverin S., Gibot P., Vix-Guterl C. // *J. Eur. Ceram. Soc.*– 2008. – V. 28 – № 11 – P.2265–2274.
197. Zeng Z.Y. Nanostructured Si/TiC composite anode for Li-ion batteries / Zeng Z.Y., Tu J.P., Yang Y.Z., Xiang J.Y., Huang X.H., Mao F., Ma M. // *Electrochim. Acta* – 2008. – V. 53 – № 6 – P.2724–2728.
198. Zeng Z.Y. Electrochemical investigation on silicon/titanium carbide nanocomposite film anode for Li-ion batteries / Zeng Z.Y., Tu J.P., Huang X.H., Wang X.L., Xiang J.Y. // *Thin Solid Films* – 2009. – V. 517 – № 17 – P.4767–4771.
199. Preiss H. Synthesis of polymeric titanium and zirconium precursors and preparation of carbide fibres and films / Preiss H., Schierhorn E., Brzezinka K.W. // *J. Mater. Sci.* – 1998. – V. 33 – P.4697–4706.
200. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling / Suryanarayana C. // *Prog. Mater Sci.* – 2001. – V. 46 – № 1–2 – P.1–184.
201. Locci A.M. Effect of ball milling on simultaneous spark plasma synthesis and

- densification of TiC-TiB₂ composites / Locci A.M., Orrù R., Cao G., Munir Z.A. // *Mater. Sci. Eng. A*– 2006. – V. 434 – № 1–2 – P.23–29.
202. Woo K. Do Properties and rapid consolidation of nanostructured TiC-based hard materials with various binders by a high-frequency induction heated sintering / Woo K. Do, Kim B.R., Kwon E.P., Kang D.S., Shon I.J. // *Ceram. Int.* – 2010. – V. 36 – № 1 – P.351–355.
203. Liu W. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineered net shaping / Liu W., DuPont J.N. // *Scr. Mater.*– 2003. – V. 48 – № 9 – P.1337–1342.
204. Guillon O. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments / Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Rathel J., Herrmann M. // *Adv. Eng. Mater.* – 2014. – V. 16 – № 7 – P.830–849.
205. Li B. Rapid fabrication of in situ TiC particulates reinforced Fe-based composites by spark plasma sintering / Li B., Liu Y., Cao H., He L., Li J. // *Mater. Lett.*– 2009. – V. 63 – № 23 – P.2010–2012.
206. Yang J. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized (TiB₂+TiC)/Ti₃SiC₂ composites / Yang J., Pan L., Gu W., Qiu T., Zhang Y., Zhu S. // *Ceram. Int.* – 2012. – V. 38 – № 1 – P.649–655.
207. Flem M. Le Microstructure and thermal conductivity of Mo-TiC cermets processed by hot isostatic pressing / Flem M. Le, Allemand A., Urvoy S., Cédat D., Rey C. // *J. Nucl. Mater.* – 2008. – V. 380 – № 1–3 – P.85–92.
208. Nomura N. Mechanical properties of Mo-Nb-TiC In-situ Composites Synthesized by Hot-Pressing / Nomura N., Yoshimi K., Hanada S. // *Mater. Trans.* – 2000. – V. 41 – № 12 – P.1599–1604.
209. Biedunkiewicz A. Simultaneous synthesis of molybdenum carbides and titanium carbides by sol-gel method / Biedunkiewicz A., Figiel P., Krawczyk M., Gabriel-Polrolniczak U. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2013. – V. 113 – № 1 – P.253–258.

210. 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.
211. Takahashi T. Mechanical properties of the TiC- and ZrC-dispersion-strengthened coppers prepared by the application of mechanical alloying / Takahashi T., Hashimoto Y. // J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy – 1989. – V. 36 – № 58 – P.58–62.
212. Buytoz S. Effect of the TiC content on microstructure and thermal properties of Cu-TiC composites prepared by powder metallurgy / Buytoz S., Dagdelen F., Islak S., Kok M., Kir D., Ercan E. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2014. – P.1277–1283.
213. Genç A. Microstructural characterizations of Ni activated sintered W-2 wt% TiC composites produced via mechanical alloying / Genç A., Coşkun S., Öveçoğlu M.L. // J. Alloy. Comp.– 2010. – V. 497 – № 1–2 – P.80–89.
214. Wang Y. In situ production of Fe-VC and Fe-TiC surface composites by cast-sintering / Wang Y., Zhang X., Zeng G., Li F. // Composites Part A – 2001. – V. 32 – № 2 – P.281–286.
215. Mei Z. Effect of matrix composition on the microstructure of in situ synthesized TiC particulate reinforced iron-based composites / Mei Z., Yan Y.W., Cui K. // Mater. Lett.– 2003. – V. 57 – № 21 – P.3175–3181.
216. Brown I.W.M. Fabrication, microstructure and properties of Fe-TiC ceramic-metal composites / Brown I.W.M., Owers W.R. // Curr. Appl. Phys. – 2004. – V. 4 – № 2–4 – P.171–174.
217. Lee W. Ignition phenomena and reaction mechanisms of the self-propagating high-temperature synthesis reaction in the titanium–carbon–aluminum system / Lee W., Chung S. // J. Am. Ceram. Soc.– 1997. – V. 61 – P.53–61.
218. Kennedy A.R. Reaction in Al-TiC metal matrix composites / Kennedy A.R.,

- Weston D.P., Jones M.I. // *Materials Science and Engineering A* – 2001. – V. 316 – № 1–2 – P.32–38.
219. Wang H.Y. In situ synthesis of TiC/Mg composites in molten magnesium / Wang H.Y., Jiang Q.C., Li X.L., Wang J.G. // *Scr. Mater.*– 2003. – V. 48 – № 9 – P.1349–1354.
220. Contreras A. Mg/TiC composites manufactured by pressureless melt infiltration / Contreras A., López V.H., Bedolla E. // *Scr. Mater.*– 2004. – V. 51 – № 3 – P.249–253.
221. Goldstein A. Al₂O₃/TiC based metal cutting tools by microwave sintering followed by hot isostatic pressing / Goldstein A., Singurindi A. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – V. 32 – № 6 – P.1530–1532.
222. Meir S. Low temperature spark plasma sintering of Al₂O₃-TiC composites / Meir S., Kalabukhov S., Hayun S. // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40 –P.12187–12192.
223. Deng J. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed Al₂O₃/TiC ceramic composites with the additions of solid lubricants / Deng J., Can T., Sun J. // *Ceram. Int.* – 2005. – V. 31 – № 2 – P.249–256.
224. Deng J. Tribological behaviors of hot-pressed Al₂O₃/TiC ceramic composites with the additions of CaF₂ solid lubricants / Deng J., Cao T., Ding Z., Liu J., Sun J., Zhao J. // *J. Eur. Ceram. Soc.*– 2006. – V. 26 – № 8 – P.1317–1323.
225. Li J. TiB₂/TiC nanocomposite powder fabricated via high energy ball milling / Li J., Li F., Hu K., Zhou Y. // *J. Eur. Ceram. Soc.*– 2001. – V. 21 – № 16 – P.2829–2833.
226. Lu C.J. Structural evolution of TiH₂-B₄C during ball milling and subsequent heat treatment / Lu C.J., Li Z.Q. // *J. Alloy. Comp.*– 2008. – V. 448 – № 1–2 – P.198–201.
227. Wang H. Characterization of the structure of TiB₂/TiC nanocomposite powders fabricated by high-energy ball milling / Wang H., Wu W., Sun S., Bian X., Tu G. // *Ceram. Int.* – 2011. – V. 37 – № 7 – P.2689–2693.

228. Song I. Self-propagating high temperature synthesis and dynamic compaction of titanium diboride/titanium carbide composites / Song I., Wang L., Wixom M., Thompson L.T. // *J. Mater. Sci.* – 2000. – V. 35 – № 10 – P.2611–2617.
229. Li Y. Spark plasma sintering of TiC-ZrC composites / Li Y., Katsui H., Goto T. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 – № 5 – P.7103–7108.
230. Yung, D. Reactive Sintering of Zirconium Carbide Based Systems / Yung, D., Kollo, L., Hussainova, I., Zikin, A. // *Proceedings of the 8th International DAAAM Baltic Conference «Industrial engineering», Tallinn, ESTONIA.* – 19-21.04.2012. – P.783–788.
231. Umalas M. Synthesis of ZrC-TiC Blend by Novel Combination of Sol-Gel Method and Carbothermal Reduction / Umalas M., Reedo V., Lõhmus A., Hussainova I., Juhani K. // *Key Eng. Mater.*– 2012. – V. 527 – P.62–67.
232. Umalas M. Combined sol-gel and carbothermal synthesis of ZrC-TiC powders for composites / Umalas M., Hussainova I., Reedo V., Young D.L., Cura E., Hannula S.P., Lõhmus R., Lõhmus A. // *Mater. Chem. Phys.*– 2015. – V. 153 – P.301–306.
233. Alexandrescu R. Synthesis of TiC and SiC/TiC nanocrystalline powders by gas-phase laser-induced reaction / Alexandrescu R., Borsella E., Botti S., Cesile M., Martelli S., Giorgi R., Turtu S., Zappa G. // *J. Mater. Sci.* – 1997. – V. 32 – № 21 – P.5629–5635.
234. Endo H. Hot pressing of SiC-TiC composites / Endo H., Ueki M., Kubo H. // *J. Mater. Sci.* – 1990. – V. 25 – № 5 – P.2503–2506.
235. Endo H. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed SiC-TiC composites / Endo H., Ueki M., Kubo H. // *J. Mater. Sci.* – 1991. – V. 26 – № 14 – P.3769–3774.
236. Cho K.-S. In situ-toughened silicon carbide-titanium carbide composites / Cho K.-S., Kim Y.-W., Choi H.-J., Lee J.-G. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – V. 79 – № 6 – P.1711–1713.
237. Wang L. Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Submicron TiC/SiC

- Composites through Spark Plasma Sintering / Wang L., Jiang W., Chen L., Bai S. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 87 – № 6 – P.1157–1160.
238. Wang L. Rapidly sintering nanosized SiC particle reinforced TiC composites by the spark plasma sintering (SPS) technique / Wang L., Jiang W., Chen L. // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39 – № 14 – P.4515–4519.
239. Chen J. Characterization of sintered TiC-SiC composites / Chen J., Li W., Jiang W. // *Ceram. Int.* – 2009. – V. 35 – № 8 – P.3125–3129.
240. Cabrero J. Fabrication and characterization of sintered TiC-SiC composites / Cabrero J., Audubert F., Pailler R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2011. – V. 31 – № 3 – P.313–320.
241. Zhong J. Synthesis of mesoporous carbon-bonded TiC/SiC composites by direct carbothermal reduction of sol-gel derived monolithic precursor / Zhong J., Liang S., Wang K., Wang H., Williams T., Huang H., Cheng Y.B. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – V. 94 – № 11 – P.4025–4031.
242. Zhou M. A novel approach for preparation of dense TiC-SiC nanocomposites by sol-gel infiltration and spark plasma sintering / Zhou M., Rodrigo P.D.D., Wang X., Hu J., Dong S., Cheng Y.B. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 34 – № 8 – P.1949–1954.
243. Simonenko N.P. Thin films of the composition 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 (8YSZ) as gas-sensing materials for oxygen detection / Simonenko N.P., Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Popov V.S., Vasiliev A.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. of Inorg. Chem.* – 2017. – V. 62 – № 6 – P.695–701.