

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**

На правах рукопису
УДК 666.3.–121:666.1.053.65

ЛУЦЮК ІРИНА ВОЛОДИМИРІВНА

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ
ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ ОКСИДНИХ КЕРАМІЧНИХ ПОРОШКІВ
ТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Дисертація

на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Ідентичність всіх примірників дисертації
засвідчую
Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09
д.т.н., проф. Гумницький Я.М.

Науковий консультант –
доктор технічних наук, професор
Вахула Ярослав Іванович

ЛЬВІВ 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ.....	7
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	17
1.1. Фізичне модифікування оксидних керамічних порошків.....	17
1.1.1. Активація керамічних порошків розмелюванням.....	17
1.1.2. Ультразвукове диспергування.....	19
1.1.3. Кріодиспергування.....	22
1.2. Хімічне модифікування оксидних керамічних порошків – ефективний засіб вдосконалення експлуатаційних властивостей.....	24
1.2.1. Хімічна взаємодія та структурна перебудова кристалічної гратки.....	27
1.2.2. Поверхневе модифікування.....	29
1.2.3. Адсорбційне модифікування.....	34
1.2.4. Хімічні методи диспергування порошків.....	37
1.3. Модифіковані оксидні керамічні порошки, їх отримання та застосування.....	39
1.3.1. Оксидні порошки для керамічних деталей електронної техніки.....	39
1.3.2. Фотокаталізатори.....	43
1.3.3. Сорбенти.....	48
1.3.4. Наповнювачі пластмас.....	52
1.3.5. Керамічні композиційні порошки медичного призначення.....	57
1.4. Висновки.....	62
РОЗДІЛ 2. ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	65
2.1. Вихідні матеріали.....	65
2.2. Методика приготування гідролізатів, золів, гелів.....	66
2.2.1. Методика приготування гідролізату ЕТС-40.....	66
2.2.2. Приготування гідролізату титану тетрабутилату.....	67
2.2.3. Приготування розчину тіосечовини.....	67
2.2.4. Приготування рідкого скла.....	67

2.2.5. Методика отримання титановмісних золів.....	68
2.2.6. Методика приготування гелів.....	68
2.3. Методи досліджень.....	69
2.3.1. Фізико-хімічні властивості розчинів (золів).....	69
2.3.2. Фізико-хімічні властивості золів та продуктів їхнього термооброблення.....	70
2.3.3. Структурні дослідження гелів та порошків.....	70
2.4. Приготування керамічних зразків.....	72
2.5. Отримання та випробування модифікованих термопластичних композитів.....	72
2.5.1. Методика отримання композитів.....	72
2.5.2. Методика випробувань композитів.....	73
2.6. Визначення світлопоглинання порошку S-TiO ₂	75
2.7. Фотокаталітичні властивості синтезованих порошків S-TiO ₂	75
2.8. Хроматографічний аналіз газів.....	76
2.9. Визначення властивостей керамічних зразків.....	77
2.10. Методика обробки результатів досліджень.....	78
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ІЗОМОРФІЗМУ В ОКСИДНИХ ПОРОШКАХ.....	80
3.1. Обґрунтування вибору систем та складів керамічних порошків електротехнічного призначення.....	80
3.2. Вибір прекурсорів і сольових компонентів для приготування колоїдних розчинів.....	81
3.3. Дослідження властивостей розчинів під час золь-гель переходу в системі MgO-SiO ₂	83
3.4. Розробка оптимальних технологічних параметрів процесу мінералоутворення форстериту, шпінелі та гранату.....	86
3.4.1. Особливості форстеритоутворення в ксерогелях.....	86
3.4.2. Синтез монофазної шпінелі золь-гель методом у системі MgO-Al ₂ O ₃	90

3.4.3. Дослідження термооброблення ксерогелів системи $Y_2O_3-Al_2O_3$..	96
3.5. Вивчення мінералізуючого впливу іонів F^- на температуру формування форстериту.....	104
3.6. Дослідження процесу гетеровалентного ізоморфізму шляхом модифікування кристалічних порошків форстериту, шпінелі, гранату іонами Cr^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{4+}	115
3.6.1. Вибір іонів-модифікаторів для активування форстериту, шпінелі та гранату.....	115
3.6.2. Дослідження змін параметрів кристалічної решітки і структурного впорядкування синтезованих мінералів.....	116
3.6.2.1. Модифікування форстериту іонами Cr^{3+} , Y^{3+} та Zr^{4+}	116
3.6.2.2. Модифікування шпінелі іонами Cr^{3+} та Zr^{4+}	122
3.6.2.3. Модифікування ітрієвоалюмінієвого гранату іонами Nd^{3+} , Yb^{3+} та Ce^{4+}	129
3.6.3. Дослідження структурних особливостей кераміки на основі модифікованого форстериту.....	133
3.6.3.1. Спектри імпедансу форстериту, модифікованого іонами Cr^{3+} , Y^{3+} та Zr^{4+}	133
3.6.3.2. Порівняльний аналіз спектрів імпедансу та результатів їхнього моделювання.....	137
3.6.3.3. Фрактальність наноструктур та її зв'язок зі спектрами імпедансу.....	139
3.7. Висновки.....	142
РОЗДІЛ 4. ПОВЕРХНЕВЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОРОШКІВ ТИТАНУ(IV) ОКСИДУ ІМПЛАНТАЦІЄЮ ІОНАМИ СУЛЬФУРУ....	145
4.1. Обґрунтування та вибір сировинних компонентів для синтезу S-TiO ₂ .	146
4.2. Вибір складів титановмісних золів.....	150
4.3. Приготування золів та дослідження їхніх властивостей.....	151
4.3.1. Вибір оптимального розчинника та порядку зливання компонентів під час отримання золів.....	151

4.3.2. Дослідження впливу рН середовища на гелеутворення золів....	154
4.4. Особливості термічного оброблення золів.....	156
4.4.1. Аналіз режимів сушіння золів.....	156
4.4.2. Гідротермальне оброблення золів.....	162
4.5. Дослідження процесу випалювання золь-гель титановмісних порошків.....	164
4.6. Структурні особливості та властивості нанокристалічного порошку S-iO ₂	172
4.6.1. Визначення розмірів та морфології частинок синтезованого порошку.....	172
4.6.2. Визначення структурних параметрів порошків S-TiO ₂	174
4.7. Основні напрямки і закономірності формування порошків S-TiO ₂	175
4.7.1. Механізм формування порошку S-TiO ₂ за золь-гель технологією.....	175
4.7.2. Структура атомних угруповань на поверхні S-TiO ₂	181
4.8. Фотокаталітичні властивості синтезованого нанокристалічного S-TiO ₂	184
4.8.1. Дослідження фотодеградації органічних барвників.....	184
4.8.2. Газофазове розкладання летких органічних сполук.....	189
4.9. Висновки.....	191
РОЗДІЛ 5. АДСОРБЦІЙНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОРОШКУ МАГНІЮ ГІДРОСИЛІКАТУ ФУНКЦІЙНОВІСНИМ ВОДОРОЗЧИННИМ ПОЛІМЕРОМ.....	193
5.1. Розробка технологічного режиму отримання порошку магнію гідросилікату.....	193
5.2. Вивчення механізму адсорбційного модифікування порошків магнію гідросилікату та впливу ПВП-силікатного наповнювача на структуру та властивості композиту.....	199
5.3. Дослідження впливу силікатного наповнювача на фізико-механічні властивості композиційного матеріалу.....	209

5.3.1. Вплив природи силікатного наповнювача на надмолекулярну структуру поліпропілену.....	209
5.3.2. Вплив природи ПВП-силікатного наповнювача на експлуатаційні властивості поліпропілену.....	216
5.3.2.1. Фізико-механічні властивості.....	217
5.3.2.2. Термомеханічні та теплофізичні властивості.....	220
5.3.2.3. Деформаційні властивості.....	223
5.3.2.4. Технологічна усадка.....	225
5.4. Висновки.....	227
РОЗДІЛ 6. ВИРОБНИЧА АПРОБАЦІЯ, ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ ПЕРЕВАГИ РОЗРОБЛЕНИХ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ ОКСИДНИХ ПОРОШКІВ.....	229
6.1. Апробація розроблених форстеритових, шпінелевих та гранатових порошків.....	229
6.2. Випробування синтезованого нанокристалічного S-TiO ₂ в дослідних та виробничих умовах.....	237
6.3. Апробація модифікованого магнію гідросилікатного порошку.....	239
6.4. Системний підхід та обґрунтування вибору методу модифікування оксидних керамічних порошків.....	240
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	242
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ.....	246
ДОДАТКИ.....	293

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

ETC	– етилсилікат
TГ	– титану гідроксид
TBT	– титану тетрабутилат (тетрабутоксититан)
TC	– тіосечовина
МК	– метатитанова кислота
Б	– бутанол
Е	– етанол
В	– вода
Na-PC	– натрієве рідке скло
ПВП	– полівінілпіролідон
ПВС	– полівініловий спирт
ІАГ	– ітрієвоалюмінієвий гранат
S-TiO ₂	– титану(IV) оксид, модифікований Сульфуром
ПКМ	– полімеркомпозиційний матеріал
ПП	– поліпропілен
МГС	– магнею гідросилікат
<i>c</i>	– концентрація
<i>n</i>	– кількість молей
КЧ	– колоїдні частинки
D	– середній розмір кристалітів
ε	– мікронапруження
УЗ	– ультразвук
ГТ	– гідротермальний
ДТА	– диференціально-термічний аналіз
TГ	– термогравіметричний аналіз
РФА	– рентгенофазовий аналіз
РСА	– рентгеноструктурний аналіз
РЕА	– рентгеноемісійний аналіз
СЕМ	– скануюча електронна мікроскопія
ПЕМ	– просвічуюча електронна мікроскопія
ЕМА	– електронномікроскопічний аналіз
РФЕС	– рентгенофотоелектронна спектроскопія
ІЧС	– інфрачервона спектроскопія
БЕТ	– метод Брюнера-Еммета-Теллера для визначення величини питомої поверхні
УФ	– ультрафіолетовий
T	– температура
τ	– тривалість
<i>и</i>	– кисневий параметр
E _{зв}	– енергія зв'язку
S _{пит}	– величина питомої поверхні
λ	– довжина хвилі

ω	– швидкість нагрівання
S_c	– ступінь кристалічності
T_B	– теплостійкість за Віка
σ_p	– міцність при розриванні
F	– поверхнева твердість
ϵ_p	– відносне видовження при розриванні
γ	– квантовий вихід
$V(C_2H_5OH)$	– швидкість газозафазового розкладання етанолу під дією УФ та
$V_{vis}(C_2H_5OH)$	– видимого світла відповідно
P25	– зразок комерційного фотокаталізатора TiO_2 фірми Degussa
PB	– родамін Б
MC	– метиленовий синій

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний інтенсивний розвиток багатьох галузей промисловості вимагає розроблення нових високоефективних матеріалів. Одними з таких є оксидні нанорозмірні порошки, на основі яких отримують спечені керамічні матеріали або ж композиції широкого спектру складів, які характеризуються високими сорбційними, електрофізичними, оптичними, фотокаталітичними властивостями. Технічну кераміку та композиційні матеріали з високими експлуатаційними характеристиками отримують за допомогою спеціальних складів і мікроструктури порошоків, які потребують прецизійного контролю на всіх технологічних стадіях. Серед основних стадій слід відмітити синтез порошоків відповідних розмірів, консолідація і формування процесів, спікання, термічне оброблення та контроль. Властивості технічної кераміки залежать від структури, гранулометрії, чистоти та властивостей порошоків. Отримання порошоків із наперед заданими властивостями – важке завдання і виходить далеко за межі тієї технології, що використовується під час отримання традиційної кераміки. Якщо ж у порошках основними фазами є кристалічні тугоплавкі оксидні сполуки, то процес виготовлення керамічних виробів є технологічно важким і відбувається за високих температур.

У багатьох випадках при отриманні керамічних порошоків не вдається досягнути високих показників остаточного продукту як через недосконалу та енергоємну технологію, так і через неможливість зміни базових складів. Виникає важлива проблема пошуку альтернативного вирішення цієї задачі.

Високі функціональні показники порошоків і кераміки в цілому, в багатьох випадках можна отримати шляхом модифікування структури основного складу порошку, шляхом введення незначної кількості (навіть долі відсотка) певної добавки. Такий підхід дає змогу, не змінюючи основних параметрів розробленого технологічного режиму, значно змінити або ж посилити основні експлуатаційні властивості.

Провідні зарубіжні та вітчизняні вчені цієї галузі Бакунов В.М., Лукін Є.С., Бережной А.С., Семченко Г.Д. в окремих випадках досягали поставленої мети за рахунок введення модифікуючих добавок у структуру порошку. Однак системного підходу до масштабного висвітлення цього питання та його однозначного вирішення не здійснено. Тому в даній роботі ставилося за мету вирішити цю важливу науково-практичну проблему – отримання порошків із заданими властивостями шляхом системного підходу до модифікування їх структури та керамічних виробів технічного призначення на їх основі.

Вибір способу, ступеню модифікування та виду модифікуючого агенту є важливим питанням як із технологічної, так і з економічної точок зору і залежить від технології, виду порошку та кінцевої мети.

Найбільш перспективною технологією отримання порошків з точки зору кінетики процесу та його енергоощадності є рідкофазова, різновидністю якої є золь-гель технологія. Вказана технологія дає змогу здійснювати процес модифікування складу, структури порошку на стадії приготування розчинів на іонному рівні, забезпечуючи тим самим максимально рівномірний розподіл модифікатора в суміші. Саме тому, що перебіг золь-гель процесу і безпосередньо модифікування відбувається за низьких температур, результуючий ефект є максимально позитивним.

Ця робота спрямована на вирішення важливої науково-технічної проблеми – синтезу нових поліфункціональних порошкових оксидних матеріалів та розробленню системного підходу до модифікуванню їхньої структури для отримання на їх основі високоефективних керамічних виробів для радіо-, електро- та лазерної техніки, дисперсних наповнювачів для композиційних матеріалів на основі пластмас, сорбентів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри “Розробка фізико-хімічних основ енергоощадних новітніх технологій отримання нових і покращення експлуатаційних характеристик існуючих тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів”. Дисертаційна робота виконана в межах держбюджетних науково-

дослідних робіт Міністерства освіти і науки України “Розробка основ технології низькотемпературного синтезу магнієвмісних тугоплавких керамічних порошків і виробів на їх основі” (номер держреєстрації 0109U001152), “Розроблення основ технології синтезу нанодисперсних модифікованих порошків титану (IV) оксиду для фотокаталізу” (номер держреєстрації 0111U001216), в яких дисертант був відповідальним виконавцем.

Мета і задачі досліджень. Мета роботи полягає в розробленні фізико-хімічних основ технологій нанодисперсних оксидних керамічних порошків технічного призначення та створенні системного підходу до вибору способу їх хімічного модифікування для підвищення експлуатаційних властивостей виробів на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі основні завдання:

1. Створити комплексну систему вибору критерію процесу модифікування для отримання ефективних керамічних порошків на основі гелеутворюючих прекурсорів та водних розчинів солей із заданими властивостями.

2. Обґрунтувати вид, визначити оптимальний вміст модифікуючого агента та технологічні параметри його застосування.

3. Дослідити фізико-хімічні процеси, що відбуваються під час термічного оброблення розчинів та продуктів їх гелеутворення.

4. Визначити оптимальні умови синтезу за рідкофазовою технологією нанорозмірних модифікованих порошків форстериту, шпінелі, ітрієвоалюмінієвого гранату, титану(IV) оксиду, аморфного магнію гідросилікату для практичного використання.

5. Встановити механізм модифікування керамічних порошків та вплив технологічних чинників на характер і ступінь модифікування, розробити принципи керування цим процесом.

6. Визначити фазовий склад, структурні параметри та дослідити фізико-хімічні властивості порошків.

7. Розробити технології отримання керамічних виробів на основі модифікованих порошків та дослідити ефективність порошків і виробів у промислових умовах.

Об'єкт дослідження – технологічні основи рідкофазового синтезу оксидних керамічних порошків, процеси їх хімічного модифікування.

Предмет дослідження – оксидні керамічні порошки, модифіковані хімічними сполуками різної природи.

Методи досліджень – експериментальні дані під час дослідження властивостей розчинів, порошків та кераміки отримані за допомогою комплексу методів фізико-хімічного аналізу згідно існуючих стандартів.

Для вивчення процесів, які відбуваються у золь-гель композиціях та порошках під час термічного оброблення використовували сучасні методи досліджень: рентгенофазовий (РФА), рентгеноструктурний (РСА), рентгеноемісійний (РЕА), диференційно-термічний (ДТА), електронномікроскопічний у режимі сканування (СЕМ) та пропускання (ПЕМ), інфрачервоноспектроскопічний (ІЧС), рентгенофото-електронноспектроскопічний (РФЕС), люмінесцентноспектроскопічний.

Визначення питомої поверхні порошків здійснювали методом Брюнауера-Еммета-Теллера (БЕТ).

Наукова новизна роботи. На основі виконаних експериментальних і теоретичних досліджень отримано такі нові результати:

– вперше розроблено системний підхід для покращення експлуатаційних властивостей технічної кераміки, отриманої з оксидних порошків шляхом цілеспрямованого науково обґрунтованого модифікування структури, встановлено механізм модифікування оксидних порошків і запропоновано алгоритм вибору модифікуючого агенту залежно від виду, ступеня кристалічності та призначення порошків;

– поглиблено наукові уявлення про процес гелеутворення золів та встановлено чинники, які сприяють золь-гель переходу (аніонний залишок солей магнію, рН титановмісних золів);

– теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено особливість мінералізуючої дії флюорвмісних сполук різної природи і агрегатного стану на утворення форстериту;

– запропоновано принципи модифікування структури форстериту, шпінелі та гранату іонами Cr^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{4+} , встановлено механізм формування твердих розчинів заміщення та їх склад;

– встановлено вплив іонних радіусів модифікаторів Cr^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} на величину об'ємної провідності форстеритової кераміки;

– теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено механізм формування нанокристалічних порошоків S-TiO_2 , запропоновано ймовірну структуру атомних угруповань на поверхні S-TiO_2 ;

– вперше встановлено вплив технологічних особливостей введення полівінілпіролідону (ПВП) на процес осадження натрієвого рідкого скла під дією магнію хлориду і виявлено умови отримання ПВП-магнійсилікатного композиту з рівномірним розподілом макромолекул ПВП та регульованим розміром частинок;

– встановлено вплив ПВП-магнійсилікатного композиту на надмолекулярну структуру поліпропілену (ПП) внаслідок наявності додаткових центрів кристалізації і її взаємозв'язок із технологічними, фізико-механічними та теплофізичними властивостями поліпропіленових композитів.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблена золь-гель технологія модифікованих нанодисперсних порошоків форстериту, шпінелі, ітрієвоалюмінієвого гранату дала змогу отримати кераміку з високими електротехнічними властивостями. Технічна новизна підтверджена деклараційним патентом України на корисну модель №53475 “Спосіб одержання форстеритового порошку”.

Дослідна партія керамічних зразків, отримана на основі модифікованих нанодисперсних порошоків форстериту та шпінелі, пройшла промислові випробування на ТзОВ НВП “Стеліт” (м. Львів), НВП “Карат” (м. Львів) та ВАТ “Рівненський радіотехнічний завод” (м. Рівне). Ефективність використання розробленої технології і методу модифікування кераміки для отримання

мікродеталей із підвищеними технічними властивостями в радіо-, електро- та лазерній техніці підтверджена відповідними актами.

За золь-гель технологією синтезовано нанодисперсний порошок титану(IV) оксиду модифікованого Сульфуром, який доцільно використовувати для створення фотокаталізаторів під час очищення промислових стічних та водопровідних вод, деструкції шкідливих речовин, вірусів і бактерій. Технічна новизна підтверджена деклараційним патентом України на корисну модель №62379 “Спосіб одержання титану діоксиду, допованого сіркою”.

Зразки синтезованих порошків пройшли випробування у наукових лабораторіях інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України (м. Київ), ДВНЗ “Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника” (м. Івано-Франківськ) та у лабораторії ДЗ “Підгаєцька епідеміологічна станція” МОЗ України, які підтвердили ефективність синтезованих порошків як фотокаталізаторів.

Розроблено технологію порошку магнію гідросилікату, модифікованого ПВП, та поліпропіленових і полівінілхлоридних матеріалів технічного призначення.

Полімеркомпозиційні матеріали із використанням як наповнювача порошку модифікованого магнію гідросилікату, були апробовані в умовах ТЗОВ “Промислові Системи” та ТОВ “ВІКНАЛЕНД”. Результати випробувань підтвердили підвищені фізико-механічні, теплофізичні та технологічні показники матеріалів за рахунок використання розробленого наповнювача, що підтверджено відповідними актами.

Теоретичні та методологічні розроблення, наведені у дисертації, використовуються у навчальному процесі під час підготовки студентів спеціальності 7.(8.)05130104 “Хімічні технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів” у курсі лекцій та лабораторних робіт із дисциплін “Фізична хімія тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів”, “Матеріалознавство силікатів”, “Хімічна технологія вогнетривів і технічної

кераміки” та при виконанні дипломних і магістерських робіт у Національному університеті “Львівська політехніка”.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота ґрунтується на матеріалах науково-дослідних робіт, виконаних автором, які ввійшли в плани науково-дослідної роботи кафедри хімічної технології силікатів НУ “Львівська політехніка” за 2006–2016 р.р. Автору належить постановка мети і завдань дисертації, виконання, обробка, аналіз та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, узагальнення інформації та формулювання висновків. Здобувач брав безпосередню участь у дослідних та дослідно-промислових випробуваннях розробленої технології отримання модифікованих керамічних порошків.

Частина робіт виконана за державним замовленням, де дисертант був відповідальним виконавцем. Йому належить розробка програм і планів цих робіт та їх безпосереднє виконання.

У спільних публікаціях особистий внесок автора є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на Міжнародних науково-технічних конференціях: “Хімія і сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, 2007), м. Київ, 2008, “Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов” (м. Харків, 2009, 2011), “Sensor electronics microsystem technologies”, (Одеса, 2010), “Физико-химические проблемы в технологии неметаллических и силикатных материалов” (м. Харків, 2010), “Rare Earth Materials. Advances in Synthesis, Studies and Applications” (Wroclaw, 2011), “Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів” (Дніпропетровськ, 2011, 2013), “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” (Харків, 2012–2016), “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015)” (Львів, 2015), міжнародних науково-технічних семінарах “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application” (Lviv, 2009), “Physics and Chemistry of Solids” (Lviv, 2012), науково-практичних конференціях “Сучасні

тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів” (Львів, 2007, 2008), міжнародному симпозіумі “Нанопотоніка-2011” (Кацивелі, 2011).

Публікації. Основні положення дисертації викладені в 48 друкованих працях, з них 25 статей у наукових фахових виданнях України та періодичних виданнях іноземних держав, 21 теза доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях, 2 деклараційні патенти України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, який включає 422 найменування, та додатків. Робота викладена на 245 сторінках основного тексту, містить 94 рисунки, 44 таблиці та додатки на 37 сторінках.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Фізичне модифікування оксидних керамічних порошків

1.1.1. Активація керамічних порошків розмелюванням

Оксиди, які використовують для отримання кераміки, володіють великими за величиною й напрямками іонно-ковалентними хімічними зв'язками. Це призводить до значного зниження рухливості атомів (іонів), тобто до підвищення їхньої в'язкості порівняно з металами й сплавами. Крім того, з двох і більше видів іонів, які мають різні радіус, величину та знак заряду, хімічну природу, утворюються значні за розмірами елементарні комірки [1]. Вони, як правило, містять декілька формульних одиниць і складаються з двох і більше підрешіток.

Внаслідок такої будови просторові дефекти кристалів (дислокації, границі та ін.) і поверхні їхнього ковзання мають складну топологію, що практично зупиняє їх переміщення [2]. Усе це підсилює інертність, стійкість до зовнішніх хімічних, механічних та інших впливів, які властиві взагалі твердому тілу, а у випадку кераміки – аж до температур на межі топлення. Крім того, склоподібні (аморфні) фази подібних складів володіють високою в'язкістю та інертні до зовнішніх впливів. Вказані чинники є причинами, відповідно до яких грубозернисті керамічні порошки не спікаються навіть під час нагрівання до критичних температур – всього на 100–200 °С нижче температури топлення.

Встановлено, що для збільшення швидкості, зниження температури й тривалості спікання потрібно використовувати порошки, подрібнені до розміру близько мікрметра. У цьому разі інерційність твердого тіла не дає відбутись процесам дисипації енергії, акумульованої ним під час створення нових поверхонь у процесі подрібнення. Енергія зберігається до високих температур, а її дисипація відбувається під час масоперенесення на достатньо суттєві віддалі дифузійним шляхом. Дифузійні потоки визначають процеси спікання, в яких тіло знижує запаси поверхневої енергії.

Як правило, диспергацію порошків здійснюють помелом мелючими тілами у млинах різного типу. Основна її мета полягає в отриманні частинок за рахунок

зовнішньої механічної дії. При цьому можливі два механізми акумулювання енергії частинками: зміщення іонів і перебудова їхніх хімічних зв'язків за пружної і пластичної деформацій, а також створення нових поверхонь під час руйнування частинок. У випадку кераміки пластична деформація спостерігається лише в мікрооб'ємах, практично в точці дотику частинок із мелючим тілом, оскільки тут розвивається достатньо висока температура. Перебудова хімічних зв'язків і пластичне деформування здійснюється на малих віддальях у межах однієї або сусідніх елементарних комірок, тому пов'язані з ними напруження знімаються навіть за невеликої термічної активації. Заростання пустот (пор) між частинками відбувається лише під час переміщення іонів на віддалі, які перевищують міжатомні, шляхом дифузії. За рахунок надлишкової енергії поверхні саме в таких процесах спостерігається ущільнення та зміцнення тіла, тобто спікання.

Під час механічної активації порошоків отримують порівняно великі кристалічні частинки різних розмірів. Їхнє спікання здійснюється за класичними механізмами ущільнення твердих кристалічних тіл дифузією вакансій від увігнутих ділянок поверхні до випуклих [3]. Тому з них отримують, як правило, кераміку нерівнозернистої будови й порівняно невисокими показниками властивостей при залишковій пористості до 3–5 %.

За даними [4] під час помелу можуть бути отримані порошки з розміром частинок порядку мікрметра. Подальше подрібнення практично припиняється. Це пов'язано з тим, що тіло за правилом Ле Шательє прагне зменшити свою енергію активації за рахунок зворотних процесів конгломерації та злипання частинок під дією адгезійних сил. Крім того, дисперсні порошки, отримані подрібненням, практично не руйнуються внаслідок високої міцності монокристалічних частинок малих розмірів.

Основна особливість порошоків, отриманих механічним диспергуванням, – збереження кристалічної будови. Але при цьому можливе досягнення високого ступеня викривлення решітки, аж до утворення аморфізованих приповерхневих шарів. Ці шари є метастабільними й виведеними зі стану рівноваги, що пов'язано

зі збільшенням вільної поверхні та наявності надлишкових дефектів решітки – вакансій, дислокацій, дефектів упаковки та ін. в основному в приповерхневих шарах. Іншими словами, вони володіють підвищеною енергією поверхні й енергією дефектів поверхневих і приповерхневих шарів.

Отже, одним із видів активування твердого тіла є механічна активація [5]. Вона проявляється в утворенні нових поверхонь розділу і в появі дефектів та пов'язаних із ними механічних напружень (з їхньою енергією). Однак ця акумульована енергія під час дисипації витрачається.

Деякі автори [6] вважають відповідальними за активність саме дефекти, але практика показує, що пов'язані з ними напруження релаксують уже за невисоких температур і не впливають на спікання.

1.1.2. Ультразвукове диспергування

Механічне диспергування для отримання наночастинок не отримало широкого застосування через високу енергоємність процесу.

Аналіз літературних джерел [7–11] показав, що для диспергування твердих речовин ефективно застосовується ультразвук. Під час поширення ультразвукової хвилі навіть невеликої інтенсивності в рідині виникає змінний звуковий тиск, амплітуда якого досягає декількох атмосфер. Під дією цього тиску рідина поперемінно зазнає стиснення та розтягнення. Розтягуюче зусилля призводить до утворення в області розрідження порожнин (розривів, бульбашок), наповнених газом, паром рідини або їх сумішшю. Ці порожнини отримали назву кавітаційних, а саме явище – кавітація.

Однією із важливих особливостей кавітації є локальне концентрування відносно невисокої енергії у дуже малих об'ємах (практично у точці), що призводить до винятково високої густини енергії (до 900 eV/нм^3) у момент сплескування кавітаційної порожнини. Тобто, кавітація є дуже ефективним інструментом для локального концентрування енергії пружних коливань [12–15]. Як правило, кавітаційні бульбашки не існують довго; вже наступна за розрідженням фаза стиснення призводить до закриття більшої їхньої частини,

тому кавітаційні бульбашки зникають практично відразу після припинення процесу опромінення рідини ультразвуком. Під час закриття кавітаційних бульбашок виникає ударна хвиля, яка розвиває величезний тиск. Якщо на шляху ударної хвилі трапляються перепони, то вона з легкістю руйнує їхню поверхню. Оскільки кавітаційних бульбашок багато і процес їхнього закриття відбувається миттєво, то кавітація може призвести до значних руйнувань.

Методом ультразвукового диспергування можна досягнути високої дисперсності (1 мкм і менше) практично будь-яких твердих матеріалів. Крім того, ультразвукова обробка (УЗО) збільшує питому поверхню порошків у кілька разів [16, 17]. За допомогою ультразвуку здійснюється диспергування порошків різних оксидів металів, зокрема, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 тощо. За даними [8, 18–20] ефективним є високопродуктивний метод ультразвукового диспергування із застосуванням підвищеного гідростатичного тиску в робочій камері ультразвукової установки. Особливістю цього методу отримання нанопорошків є висока гомогенність продукту з наперед заданими розмірами частинок, а також його висока чистота.

У роботах [21–25] отримано барію титанат BaTiO_3 , літію ніобат LiNbO_3 та аргентум ніобат AgNbO_3 , які є типовими представниками перовскитів, із використанням ультразвукової обробки водних розчинів відповідних сполук. Як вихідні реагенти для синтезу BaTiO_3 було використано титану(IV) оксид з питомою поверхнею $360 \text{ м}^2/\text{г}$ та ніобію(V) оксид із питомою поверхнею $2 \text{ м}^2/\text{г}$ (кристалічний Nb_2O_5) і $355 \text{ м}^2/\text{г}$ (рентгеноаморфний Nb_2O_5) для синтезу ніобатів літію та срібла. Ультразвукову обробку розчинів здійснювали упродовж 2 годин за температури $85\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$ і частоті 22 кГц . Після УЗО тверду фазу сушили за $100 \text{ }^\circ\text{C}$ і випалювали за $450\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ упродовж 2 годин.

Слід зазначити, що вибрані умови УЗО дають можливість здійснити активацію реагентів за низьких температур. Подальше термооброблення прекурсорів сприяє утворенню монофазного порошку перовскиту складу AgNbO_3 за температури $450 \text{ }^\circ\text{C}$ [25], за $600 \text{ }^\circ\text{C}$ – LiNbO_3 [23], а за $700 \text{ }^\circ\text{C}$ – BaTiO_3 [22]. Питома поверхня порошків становить 93 , $5,4$ та $43 \text{ м}^2/\text{г}$ відповідно. При цьому

важливо, що порошки, отримані на основі низькодисперсного Nb_2O_5 , мають питому поверхню вищу, ніж вихідний порошок Nb_2O_5 (2,2–5,4 $\text{m}^2/\text{г}$). Це за даними [15], очевидно, і є одним із проявів активації реакційної суміші під час УЗО, внаслідок чого полегшується взаємодія компонентів прекурсорів під час подальшого термічного оброблення та, відповідно, знижується температура утворення перовскитів порівняно з аналогічним термічним обробленням неактивованих сумішей.

У дослідженнях [17] вивчалась структурна зміна і диспергування ультрадисперсних кріохімічних порошоків (УДКХ) алюмінію оксиду у різних середовищах: дистильованій воді, ацетоні та ізопропіловому спирті. Результатами досліджень встановлено, що під час ультразвукової обробки упродовж 75 хв найбільший ступінь диспергування досягається в середовищі дистильованої води, а питома поверхня при цьому становить близько 30 $\text{m}^2/\text{г}$, що в 2–2,5 рази вище порівняно з порошком, отриманим традиційним методом спікання.

Наночастинки можна отримати шляхом ультразвукового дроблення речовин, переведених в стан колоїдних розчинів. Цей метод особливо ефективний для речовин шаруватої будови. Крім того, для речовин пошарової будови можливе самодовільне диспергування твердих тіл у рідкій фазі.

У роботі [26] запропоновано високоефективний спосіб диспергування нанорозмірного порошку силіцію оксиду в рідині з використанням енергії ультразвукових коливань у режимі акустичної кавітації. Вплив здійснювали упродовж 3 хв на резонансній частоті ≈ 23 кГц. Отриманий при цьому порошок може бути використаний як функціональна (модифікуюча) добавка в лакофарбові та інші будівельні матеріали (бетони, клеї для укладання керамічної плитки і т.д.) для підвищення їх міцності і зносостійкості.

Авторами [27] вивчався вплив УЗО на фазовий склад та структурні характеристики порошоків SiC , Al_2O_3 , зокрема вплив частоти та інтенсивність ультразвуку на зміну ступеня аморфності порошоків. Встановлено, що ультразвукове диспергування матеріалів сприяє появі дефектності кристалічної

структури і пришвидшує процес розчинення проб порошоків з утворенням розвинутого рельєфу поверхні.

У роботі [28] вивчалось диспергування оксидів заліза і цирконію в різних середовищах: дистильованій воді, спирті, ацетоні, в розчинах ТЕОС і полімеру. Дослідженнями встановлено, що швидкість випаровування не впливає на процес утворення агломератів. Встановлено, що ультразвукове диспергування у розчині ТЕОС зі спиртом є ефективним засобом протидії агломерації, а утворена навколо частинок силіційорганічна плівка перешкоджає їхньому злипанню. Крім того, ефективним вирішенням проблеми агломерації є також формування полімерної матриці навколо подрібнених ультразвуком частинок. Отримані в результаті ультразвукового диспергування порошки Fe_2O_3 і ZrO_2 можна застосовувати для виробництва мініатюрних високочастотних конденсаторів.

Автори [29] синтезували порошок цирконію оксиду з водних розчинів солей, які осаджували аміаком, з подальшим фільтруванням і промиванням утвореного осаду. Особливістю запропонованої авторами технології є те, що отримані гідрогелі заморожували, відтаювали і повторно фільтрували. Після цього гелі сушили з використанням мікрохвильового випромінювання частотою 2,45 ГГц або імпульсів магнітного поля за температури 120 °С. Додатково проводили ультразвукову обробку гідроксидів у діапазоні частот 18–20 кГц упродовж 30–60 хв із подальшим термообробленням за 400–1000 °С.

Синтезовані нанопорошки мають питому поверхню 150 м²/г і можуть застосовуватися в порошкоподібному стані як сорбенти, каталізатори, наповнювачі у композиційні матеріали, а у спеченому стані для виготовлення високоміцної кераміки.

1.1.3. Кріодиспергування

Під час синтезу керамічних матеріалів важливим завданням є досягнення високого ступеня однорідності хімічного складу вихідної реакційної суміші. Цього можна досягнути, застосовуючи той чи інший спосіб гомогенізації вихідних індивідуальних сполук. На сьогодні існують як фізичні (диспергування і

змішування компонентів в млинах різного типу), так і хімічні методи гомогенізації. Найефективнішими є хімічні методи гомогенізації у вигляді солей або гідроксидів, а саме співосадження, кріохімічний синтез, алкоксотехнологія та низка інших. Хімічна гомогенізація дає можливість отримувати однорідні сольові прекурсори в результаті статистичного розподілу катіонів. Однак у подальшому можуть виникати труднощі, пов'язані з неповним або неодноточасним осадженням окремих компонентів, різними швидкостями кристалізації речовин та ін. Використовуючи кріохімічну технологію, можна значно зменшити негативний вплив вказаних процесів на отримання однорідного за складом кінцевого продукту [30].

Кріодиспергування дає змогу зменшити енерговитрати на подрібнення і отримувати в дрібнодисперсному стані матеріали, які не піддаються подрібненню за звичайних температур [31]. Диспергування, як правило, здійснюється за допомогою форсунок або філь'єр. Отриманий потік мікрокрапель направляють в рідкий холодоагент, що не змішується з водою і не взаємодіє з розчиненими солями (як правило, зріджені азот, повітря, аргон, інколи тверда вуглекислота). Видалення льоду з кріогранул здійснюють сублімацією за достатньо низьких тисків і температури, що запобігає плавленню замороженого продукту. Подальше термічне розкладання висушеної маси приводить до отримання високодисперсних порошків. Розмір порошкоподібних частинок продукту можна контролювати в межах від 0,01 до 0,5 мкм, змінюючи стан вихідного розчину, режими диспергування і сушіння [30]. Крім того, холодоагент зі значною теплоємністю поглинає теплоту подрібнення і після випаровування підтримує інертну, суху, нетоксичну атмосферу над подрібненим матеріалом.

Проведені науковцями, зокрема Генераловим М. Б., [31] теоретичні та експериментальні дослідження показали, що найбільш ефективно кріохімічний спосіб отримання нанодисперсних порошків неорганічних солей, органічних сполук, оксидів металів, твердих окисників реалізується під час використання різних процесів кристалізації розчинів за кріогенних температур із подальшим видаленням розчинника в процесах сублімаційного сушіння.

Наукові дослідження і дослідно-промислові випробування показали, що універсальною і в багатьох випадках єдиною екологічно чистою технологією отримання ультрадисперсних матеріалів із заданою структурою (типу феритів, керметів, каталізаторів, сорбентів, керамічних електролітів, наноматеріалів, в тому числі окисників твердого палива, високотемпературної, оптично прозорої і пористої п'єзокераміки, композиційних і оксидних матеріалів, для яких характерні властивості високотемпературних надпровідників, сегнето- і п'єзокераміки, біокераміки і т.д) є кріохімічний метод [32–36]. При цьому процес отримання наноматеріалів здійснюється з використанням простого за конструкцією обладнання.

Кріогартування – це швидке охолодження попередньо переведеної в активний стан речовини. Застосовується для отримання металевих і неметалевих матеріалів у вигляді аморфних і ультрадисперсних кристалічних порошків. Отримані кріогартуванням аморфні матеріали можуть мати унікальні напівпровідникові, надпровідникові або високорезистивні функції, підвищену міцність, високу термічну стійкість структури і властивостей. Слід зазначити, що методи кріогартування дають змогу отримувати матеріали у вигляді метастабільних твердих розчинів або сумішей компонентів і фаз, які не характеризуються достатньо високою взаємною розчинністю в рівноважних умовах і не схильні до взаємодії в твердому і навіть рідкому стані [31].

Кріохімічна технологія отримання оксидної кераміки дає змогу зменшити температуру утворення складних оксидних фаз і температуру спікання, полегшити отримання високощільної кераміки з однорідною, дрібнозернистою структурою, стабілізувати експлуатаційні характеристики.

1.2. Хімічне модифікування оксидних керамічних порошків – ефективний засіб вдосконалення експлуатаційних властивостей

У технології кераміки для покращення реологічних властивостей шлікерів, сприяння стабілізації кристалічних фаз, для кардинальної зміни властивостей, пониження температури синтезу або активації процесу спікання доцільно

використовувати добавки.

Залежно від характеру взаємодії з кристалічною решіткою основного оксиду за температур спікання добавки поділяють на чотири групи: 1 – повністю розчинні; 2 – нерозчинні, але здатні утворювати рідку фазу за рахунок топлення або взаємодії з утворенням евтектичного розтопу; 3 – нерозчинні, які не взаємодіють із ним (інертні добавки); 4 – які утворюють кристали нової хімічної сполуки [37].

Добавки, які відносяться до першої групи й широко використовуються для підвищення швидкості твердофазового спікання, діють в основному за рахунок зміни концентрацій вакансій у катіонній або аніонній підрешітках кристалу. Добавки другої групи пришвидшують процеси в результаті інтенсифікації масоперенесення в присутності рідкої фази. Досить інтенсивними є добавки, які вводять у область евтектичних складів, оскільки в цьому випадку можуть бути отримані дрібнокристалічні матеріали, що складаються з двох і більше фаз та мають специфічні властивості. Добавки четвертої групи можуть пришвидшувати або сповільнювати спікання залежно від природи новоутвореної сполуки.

У технології кераміки найбільший інтерес викликає використання модифікуючих добавок першої групи, які дозволяють керувати швидкістю ущільнення, особливо кінцевої стадії, на якій формується мікроструктура матеріалу. Не кожна добавка, яка сприяє утворенню дефектів, може інтенсифікувати спікання. У гетероіонних матеріалах, до яких відносяться оксиди, швидкість цього процесу контролюється дифузією катіона або аніона Оксигену. Тому добавка повинна підвищувати концентрацію дефекту, однак визначити його вид досить складно. У полікристалічних матеріалах швидкість твердофазових процесів у більшості випадків контролюється дифузією катіонів. Подібний механізм встановлений для оксидів алюмінію, магнію, цинку та ін. Дифузія Оксигену легко здійснюється на границях кристалів. Іноді під час спікання у вакуумі або у середовищі водню в деяких оксидах вона може інтенсифікуватися появою нестехіометричних вакансій у аніонній підрешітці [38].

Під час введення розчинних добавок можливе утворення з основним оксидом

твердих розчинів заміщення або впровадження. У першому випадку параметри решітки основного оксиду та оксиду, який вводиться, повинні бути близькими або незначно відрізнятися (різниця радіусів катіонів не більше 15 %) [39]. Другий випадок можливий тоді, коли радіус катіона добавки суттєво менший, ніж катіон основного оксиду. Якщо заряди катіонів добавки й основного оксиду однакові – ізовалентне заміщення (впровадження), то при цьому дефекти не виникають. Якщо заряди відрізняються, то спостерігається гетеровалентне заміщення. При цьому зазвичай існує обмежена область розчинності, а утворення твердих розчинів супроводжується появою вакансій або іонів у міжвузлях [40].

Існує декілька моделей, які пояснюють роль добавок під час спікання. Згідно з моделлю “другої фази” прошарки, які утворюються під час взаємодії та виділяються на границях кристалів другої фази, на кінцевій стадії спікання перешкоджають росту кристалів [41]. За моделлю “агрегації розчинених елементів” добавка концентрується біля границь кристалів і перешкоджає їхньому росту [42]. Згідно з моделлю “твердого розчину” швидкість спікання суттєво збільшується порівняно зі швидкістю росту кристалів завдяки різкому підвищенню коефіцієнта дифузії під час розчинення добавки [43].

Регулювати структуру кераміки і тим самим її властивості можливо введенням контрольованої кількості добавок. Особливо це ефективно в хімічних процесах отримання порошків, оскільки вони дають можливість досягнути високих чистоти та ступеня дисперсності частинок. Дуже важливо, щоб навіть незначна кількість добавки рівномірно розподілялася з утворенням твердого розчину. Слід відзначити про можливість регулювання структури на рівні будови елементарної комірки, що може приводити до значної зміни властивостей кераміки. Так, введення достатньої кількості гетеровалентних добавок у цирконію оксид веде до стабілізації в широкому інтервалі температур високотемпературної кубічної фази ZrO_2 . При цьому суттєво змінюються електричні властивості кераміки – з діелектрика вона переходить в іонні напівпровідники [44].

Введенням добавок можна регулювати швидкість процесів у оксидних порошках. Слід зазначити, що дослідження в цьому напрямку знаходяться лише

на початковому етапі через велику кількість об'єктів з їхніми кристалохімічними особливостями. Однак дослідження [45] показують, що введення добавок не змінює поведінки вихідних порошків під час спікання, а особливості процесів ущільнення й зміцнення грубодисперсних (більше мікрметра) або дрібнодисперсних (менше мікрметра) частинок зберігаються.

Використовуючи раціональний підхід до вибору виду добавки та її концентрації, можна отримати вироби із заданими характеристиками. При цьому слід враховувати, що використовувати необхідно тільки чисті вихідні матеріали; у протилежному випадку домішки вуалюють дію добавки. Кристалографічною умовою є утворення твердого розчину добавки в матриці основного компонента. Залежно від ступеня окиснення введеного компонента (ізовалентний, гетеровалентний) може утворитися розчин заміщення або впровадження.

Під час введення будь-якої добавки проходить деформація решітки (тобто сил хімічного зв'язку) матриці, оскільки в природі не існує двох різнойменних іонів із однаковим радіусом. Із цією деформацією пов'язані певні напруження розтягу або стиснення, що обумовлює підвищену енергію частинок. Крім того, під час введення гетеровалентних добавок для збереження загальної електронейтральності керамічного тіла з іонно-ковалентними зв'язками повинні утворитися надлишкові дефекти в його підрешітках – іонній та аніонній; із дефектами також пов'язана надлишкова енергія, яка визначається напруженнями розтягу або стиску.

1.2.1. Хімічна взаємодія та структурна перебудова кристалічної ґратки

Кристалічна решітка оксиду під час розчинення добавки знаходиться в напруженому стані, причому ці напруження розподілені нерівномірно, локально, оскільки найбільші зміщення елементів решітки відносяться до місця заміщення іона. Наявність напружень розтягу забезпечує більшу рухливість атомів, що має вирішальний вплив на процес дифузійного масоперенесення [38].

Ефективна дія добавок ізовалентного заміщення проявляється, якщо її вміст становить від 15 до 30 %(мол.), а гетеровалентних – при невеликих кількостях

(від 0,1 до 5,0 %(мол.)).

У роботі [46] досліджено вплив різних за видом добавок на спікання корунду та його міцнісні характеристики. Було встановлено, що тільки добавка MgO у кількості 0,5–1,0 %(мас.) дає змогу під час високотемпературного короткочасного випалювання отримати дрібнокристалічну (розмір зерен 3–5 мкм) й високоміцну кераміку (міцність при згині близько 450 МПа).

Якщо добавки мають катіони більшого радіуса, ніж основний оксид, то спостерігається утворення крупнокристалічної мікроструктури. Введення добавок, які утворюють тверді розчини одночасно ізo- й гетеровалентного заміщення, дає змогу отримувати нові склади безпористих оксидних керамічних матеріалів.

Так, для отримання прозорої кераміки на основі благородної шпінелі $MgAl_2O_4$, вводять Y_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO, MgO, Sc_2O_3 , SrO, оксиди рідкісноземельних елементів. Ітрію оксид має деяку розчинність в MgO, Cr_2O_3 – в Al_2O_3 , CaO – в MgO, а MgO – в Al_2O_3 . Можна створити такі умови введення, коли добавки будуть розчинятися в підрешітці того оксиду, з яким вони утворюють тверді розчини, тобто входять у вузли відповідно з іонними радіусами [1].

Визначення типу твердих розчинів В. С. Бакуновим і Е. С. Лукіним [1] у різних оксидних системах показало, що ефект його впливу на спікання практично невеликий, що в певній мірі не збігається з уявленнями, наявними в літературі. Очевидно, у більшості випадків не має значення, який тип твердого розчину утворюється під час введення добавки з кристалохімічних теоретичних умов, головне – газове середовище, в якому відбувається випалювання виробів, і яке реалізовує механізм (хімізм) здійснення конкретної реакції. Оксидні матеріали з кубічною кристалічною решіткою, незалежно від того, утворюються чи ні структурні недосконалості, спікаються до прозорого стану у вакуумі чи окисному середовищі. За ізовалентного заміщення, очевидно, основну роль під час спікання мають напруження, які підвищують швидкість дифузійних процесів. При утворенні твердого розчину в анізотропних оксидних матеріалах розміри кристалів зменшуються, а через нерівномірну зміну параметрів решітки вони

набувають ізометричної форми.

Слід відмітити, що надзвичайно важливого значення набуває технологія приготування порошків, яка повинна забезпечити рівномірний розподіл добавок у об'ємі частинок. Це може бути досягнуто тільки за умови використання хімічних методів. Авторами [1] досліджено, що найбільш перспективним методом є осадження малорозчинних сполук розпилюванням концентрованих гарячих розчинів у осаджувач. При цьому підвищується щільність, прозорість, міцність та знижується температура спікання порошків. Необхідно також відмітити, що будь-які кількісні закономірності на сьогодні встановити не вдалося. Насамперед це пов'язано з великою кількістю чинників, які впливають на процес спікання.

1.2.2. Поверхнєве модифікування

Найчастіше під час виготовлення спеціальних видів скла і кераміки проводиться поверхнєве модифікування, при якому введені речовини дифундують в матеріал, входячи в його структуру.

Таке модифікування здійснюють в шарі товщиною до 1–2 мм і використовують для створення особливих властивостей на поверхні виробу. Основою більшості таких процесів є дифузійне насичення із газової чи рідкої фази та хімічне осадження із газової фази. До них відноситься: азотування (N), борування (B), науглецювання (C). За твердофазовим методом на поверхню матеріалу наносять модифікуючий елемент шаром необхідної товщини з подальшим оплавленням поверхні певним джерелом енергії (лазерне випромінювання, плазмове горіння та ін.). На цій поверхні утворюється модифікований матеріал із покращеними властивостями. Загальна назва вищеперерахованих процесів – хіміко-термічна обробка.

Під поверхнєвим модифікуванням розуміють процес активного регулювання первинної кристалізації чи зміну ступеня дисперсності фаз, що кристалізуються шляхом введення в розчин невеликої кількості добавок окремих елементів чи їхніх сполук. Вони впливають на кристалізацію, формуючи структурні складові в округлій або подрібненій формі, і сприяють їхньому

рівномірному розподілу в основній фазі. В результаті зміни геометричної форми, розмірів і розподілу включень, зміни форми евтектичних утворень синтезовані матеріали набувають тоншої структури, що в цілому покращує їхні властивості.

Іншими словами, під «модифікуванням» розуміють термодинамічно нестабільну хімічну, а також енергетичну дію, ефект від якої в часі після її реалізації має екстремальний характер. Він пов'язаний з утворенням навколо розчинених частинок суміші зон, перенасичених добавками, в яких виникають додаткові центри кристалізації. Зі зникненням термічної та хімічної неоднорідності розчину під час його витримування виникають центри кристалізації, які через їхню термодинамічну нестабільність дезактивуються, що і визначає тимчасовий характер модифікуючого ефекту. В іншому випадку, якщо вводити в розчин тверді частинки, диспергування структури визначається переохолодженими зонами в розплаві чи розчині (термічна нестабільність), із зникненням яких під час витримування ефект модифікування згасає [47].

На сьогодні поверхневе модифікування структури оксидних порошків іншими елементами є найбільш перспективним напрямком покращення їхніх властивостей.

У роботах [48–51] особлива увага приділена новому класу матеріалів для оптоелектроніки та лазерної техніки. Найбільш практично важливими з них є оксидні системи, які модифіковані перехідними металами та іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ), складів $\text{ZnO-SiO}_2:\text{PЗЕ}^+$ [51], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ [52], $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2:\text{Ce}^{4+}$, $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$, Pr^{3+} , Ce^{4+} [53, 54], які застосовуються в техніці люмінофорів. Ці ультрадисперсні порошки мають вузький діапазон за гранулометричним складом і досконалу сферичну форму, що робить їх перспективними для створення нових класів оптичних композитів, що проявляють покращені оптичні, механічні, магнітні та інші властивості [49, 53]. Розміри частинок таких порошків знаходяться в межах від 10 до 100 нм, що забезпечує їхні унікальні характеристики та технологічність для різного роду застосування.

Важливим застосуванням поверхневої модифікації в області наноелектроніки і нанофотоніки є формування нанокристалів у різних діелектричних оксидних матрицях, зокрема SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , що дає змогу розширити функціональність створюваних наноструктур і області їх застосування. У низці робіт [55–57] як матрицю було обрано силіцію оксид, а як матеріал нанокристалів вуглець [55, 58–60], кремній [56], кремній і вуглець [61–65], силіцію карбід [66], фосфор [67, 68], бор і азот [67], водень [68]. Встановлено, що середній діаметр сформованих кремнієвих нанокристалів становить не менше 2 нм. Таке поверхнєве модифікування в матрицю SiO_2 дає можливість синтезувати матеріал, що характеризується фотолюмінесценцією в широкому видимому діапазоні спектру.

Оскільки на сьогодні необхідним є зменшення товщини діелектрика, то для заміни SiO_2 в роботах [69–72] було використано алюмінію оксид внаслідок близькості їхніх величин ширини забороненої зони (7–8 eV) і вищої діелектричної проникності (~ 9). Встановлено, що в плівках Al_2O_3 формуються нанокристали кремнію, які за своїми фотолюмінісцентними властивостями аналогічні нанокристалом кремнію, іонно синтезованих в матриці SiO_2 [71, 72].

В останні роки все більшу увагу науковців привертають сенсорні, адсорбційні, оптичні, електричні і каталітичні властивості TiO_2 . Покращити фотокаталітичні властивості TiO_2 і змістити спектр поглинання TiO_2 в область видимого випромінювання можна за рахунок введення добавок у структуру фотокаталізатора. Одним із найбільш перспективних способів є поверхнєва модифікація структури титану(IV) оксиду металами і неметалами, так зване допування – введення домішкових атомів на позиції кисню в структурі TiO_2 . Розрізняють катіонне і аніонне допування.

Суть катіонного допування полягає у введенні катіонів металів в кристалічну структуру титану(IV) оксиду на позиції іонів Ti^{4+} . Як катіони можуть бути використані катіони рідкісноземельних (Y, Ce, Pr, Nd, Yb), благородних (Au, Ag, Pt) і перехідних металів (Zn, Cd, Zr, V, Ni, Cr, Mo, W, Fe, Co, Cu) [73, 74]. Допування катіонами значно розширює спектр поглинання TiO_2 та збільшує окисно-відновний потенціал утворених радикалів. Природа і концентрація

допуючих добавок змінює розподіл заряду на поверхні TiO_2 , впливає на фотокаталітичну активність і процес фотокорозії [75]. Автори [76] встановили, що концентрація і валентність допуючих катіонів (In^{3+} , Zn^{2+} , W^{6+} , Nb^{5+} , Li^+ тощо) визначають фотокаталітичні властивості TiO_2 .

Зразки TiO_2 , доповані катіонами металів, порівняно з чистим TiO_2 відрізняються вищим значенням електропровідності. У випадку допування катіонами металів із нижчим ступенем окиснення (напр., Fe^{3+}), електронейтрального стану можна досягнути за рахунок перенесення електронів із валентної зони з утворенням дірок, що призводить до збільшення електропровідності (провідність р-типу) [77]. Для порівняння, у випадку допування TiO_2 катіонами, що мають вищий ступінь окиснення (напр., Nb^{5+}), електронейтрального стану в системі досягають перенесенням електронів у зону провідності, що збільшує електричну провідність (провідність n-типу) [75].

Допування зразків катіонами таких рідкісноземельних елементів як Неодим (Nd) [76] і Гольмій (Ho) [77] також приводить до збільшення фотокаталітичної активності. Згідно [78], збільшення фотокаталітичної активності TiO_2 під час допування рідкісноземельними металами, в основному пов'язано з переходом 4f-електронів, що приводить до зменшення ширини забороненої зони шляхом передачі заряду між валентною зоною TiO_2 і зоною провідності через 4f-рівень рідкісноземельних металів.

Недоліками допування в позиції Ti^{4+} , як правило, є підвищена ступінь рекомбінації зарядів, що призводить до зниження фотокаталітичної активності навіть під дією УФ-світла.

Сучасні дослідження підтверджують, що для зниження ширини забороненої зони TiO_2 найефективнішим є використання аніонних добавок, а не катіонних [79–81]. Зразки TiO_2 , доповані неметалічними елементами (Карбон [82, 83], Сульфур [84, 85], Флюор [86, 87], Бор [88–90], Нітроген [91–94] і т.д.), в аніонні позиції Оксигену характеризуються високою фотокаталітичною активністю у видимій і УФ-області сонячного спектра [95–99].

Заміщення атомів Оксигену на Карбон приводить до утворення нових рівнів ($C2p$) вище рівня валентної зони TiO_2 ($O2p$), що зменшує ширину забороненої зони і зміщує спектр поглинання [83]. Вхідження Карбону в TiO_2 також може привести до утворення вуглецевих сполук на поверхні фотокаталізатора, які виступають у вигляді центрів поглинання видимого випромінювання.

Для покращення фотокаталітичних показників TiO_2 найбільш широко використовується допування його структури атомами Нітрогену [80, 100, 101]. Введення Нітрогену в структуру TiO_2 сприяє значному зсуву спектра поглинання у видиму область сонячного спектра, зміні показника заломлення, збільшенню твердості, електропровідності, модуля пружності і покращенню фотокаталітичної активності по відношенню до видимого світла. Атоми Нітрогену можуть вбудовуватися в структуру TiO_2 або на позиції Оксигену, або в міжвузля кристалічної решітки. Під час заміщення Оксигену утворюється новий рівень над валентною зоною TiO_2 , а при впровадженні в міжвузля решітки рівень утворюється на 0,76 еВ вище валентної зони [102].

Допування Нітрогеном у позиції Оксигену утруднено через значно більший іонний радіус N (1,71 Å) порівняно з O (1,4 Å) [103]. Для забезпечення електронейтральності три атома Оксигену повинні бути замінені двома атомами Нітрогену. Крім того, присутність Нітрогену звужує ширину забороненої зони TiO_2 до 2,5 еВ, що сприяє поглинанню фотонів з меншою енергією [104].

Досить перспективним допантом в аніонні позиції TiO_2 є атоми Флюору [81]. Авторами [86] встановлено, що допування атомами Флюору приводить до переходу іонів Ti^{4+} в Ti^{3+} . Відомо, що наявність певної кількості Ti^{3+} знижує рекомбінацію електронів і дірок, а також приводить до збільшення фотокаталітичної активності. В роботі [105] встановлено, що збільшення фотокаталітичної активності, в основному, пов'язано зі збільшенням ступеня кристалічності TiO_2 через допування Флюором. Крім того, доведено, що допування Флюором, також може викликати поглинання у видимій області сонячного спектра через створення оксигенних вакансій. На відміну від Нітрогену

атоми Флюору легко заміщають кисень внаслідок близькості радіусів іонів ($1,33 \text{ \AA}$ для F^- , $1,4 \text{ \AA}$ для O^{2-}) [87].

1.2.3. Адсорбційне модифікування

За останні десятиліття різко зріс інтерес до дослідницьких робіт і отриманню композитів, в яких використовуються нанодисперсні наповнювачі, зокрема силікатної природи. Такі композити слугують як адгезиви, мастила, сорбенти.

Переважає більшість дослідників вибирають з цією метою силікагель – аморфний кремнезем із загальною формулою $SiO_2 \cdot nH_2O$, високодисперсний кремнезем, а також силікати з шаруватою структурою, зокрема, монтморилонітову глину. Проте особливих властивостей вони набувають після модифікування поверхні, міжшарового простору.

Адсорбційне модифікування дає змогу регулювати комплекс властивостей композитів, зокрема, адсорбційну активність по відношенню до різних сполук, ліофільність та гідрофобно-гідрофільний баланс поверхні, в'язкість, седиментаційну і агрегативну стійкість суспензій, міцність міжчастинкових взаємодій, пилеутворення. Проте слід зазначити, що вказані властивості по-різному залежать від ступеня модифікування матеріалу. Така залежність в одних випадках може мати монотонний характер, а в інших – екстремальний. Тому для синтезування модифікованих матеріалів із необхідним комплексом властивостей дуже важливою є можливість отримувати певний ступінь покриття поверхні з контрольованою будовою адсорбційного шару [106–111].

Дослідження [112] спрямовані на вивчення особливостей адсорбційних взаємодій полімерів, зокрема поліоксіетилену (ПОЕ) і полівінілпіролідону (ПВП), з активними центрами поверхні непористого високодисперсного кремнезему в різних дисперсійних середовищах (вода, етанол тощо). Синтезували модифіковані зразки кремнезему методами адсорбції, імпрегнації (пропитування), механосорбційним модифікуванням і модифікуванням у псевдозрідженому стані в регульованому газовому дисперсійному середовищі. Встановлено, що молекули міцно сорбуються на поверхні ПОЕ чи ПВП, а ступінь покриття і структура

адсорбційного шару практично однакові незалежно від способу модифікування. При цьому молекули модифікаторів безпосередньо взаємодіють із вільними силанольними групами кремнезему, а поверхня наночастинок високодисперсного кремнезему повністю доступна для взаємодії з досліджуваними молекулами, незалежно від їх молекулярної маси. Якщо моношар не утворюється навіть за значної кількості модифікатора на поверхні, то це також обумовлено характером міжмолекулярних взаємодій або особливостями будови молекул.

У роботі [113] досліджено адсорбцію лецитину на поверхні високодисперсних оксидів (ВДО) кремнезему, алюмо- та титанокремнеземів, які є перспективними для створення медичних препаратів сорбційно-детоксикаційної дії. Методом дериватографії встановлено, що лецитин незворотно адсорбується на поверхні ВДО за рахунок утворення водневих зв'язків і ефектів гідрофільно-гідрофобних взаємодій ПАР–вода–поверхня (у кількості, що відповідає ємності моношару). Встановлено, що модифікування поверхні ВДО викликає суттєві зміни у будові шару зв'язаної води на межі розподілу фаз модифікований ВДО–вода, які визначаються хімічною природою адсорбату: адсорбційне модифікування поверхні кремнезему і алюмокремнезему.

У роботах [114–116] досліджено модифікування шаруватих силікатів, зокрема бентоніту водорозчинними полімерами. Встановлено, що в результаті інтеркаляції органічних катіонів у міжшаровий простір силікатів відбувається зміна їхньої структури і міжплощинної віддалі. При використанні органічних катіонів з алкільними радикалами до C_{18} зміна міжплощинної віддалі залежить від катіонної обмінної ємності шаруватого силікату. Крім цього автор стверджує, що на властивості композитів впливає спосіб введення наповнювача в полімерну матрицю.

Автори досліджень [117] вивчали можливість отримання полімерсилікатних і рідкокристалічних полімерів для створення адгезивів біомедичного призначення. З цією метою як модифікатор використовували гідроксипропілцелюлозу (ГПЦ) в кількості до 30 %. Основою гідрогелів слугував Na-монтморилоніт. Таке поєднання дає змогу не тільки оптимізувати механічні і реологічні властивості

багатокомпонентного адгезиву, але й досягнути бажаної морфології, регулюючи сорбцію води.

Введення в мастильні матеріали полімерних антифрикційних композитів дає змогу підвищити довговічність роботи техніки. Особливий інтерес представляють ультрадисперсні сполуки, зокрема аеросил – SiO_2 . Максимальну стабілізуючу дію на в'язкість мастил здійснює полімерний композит складу полівінілпіролідон з добавкою 5 % нанодисперсного SiO_2 [118]. При цьому відбувається адгезія полімеру до частинок наповнювача з утворенням фізичних і хімічних зв'язків за рахунок ван-дер-ваальсівських сил між наповнювачем і полімерними радикалами.

Головними елементами структури глинистих мінералів є іон $[\text{SiO}_4]^{4-}$ та алюмоокисеновий іон $[\text{Al}(\text{O}/\text{OH})_6]^{3-}$. За даними [119], щоб диспергувати глину в полімері необхідно її модифікувати:

- шляхом іонного обміну катіонів глини на органічні катіони;
- адсорбцією на поверхні глини водорозчинних полімерів, зокрема, полівінілового спирту (ПВС), поліакриламід, алкілкетонів та інших сполук, що утворюють комплекси з поверхнею глини або обмінними катіонами;
- адсорбцією аніонів (поліакрилатів);
- прищепленням на поверхні глини органосиланів з утворенням зв'язків Si-O-Si;
- введенням органічних молекул, здатних до ван-дер-ваальсового або іон-дипольної взаємодії з поверхнею глини, напр. алкіламонієвих катіонів.

Автори [120] модифікували монтморилоніт алкіламонійними солями і вивчали вплив цих солей, зокрема із різною довжиною алкільного радикалу, на структуру монтморилоніту та його адсорбційні властивості. Перед модифікуванням проводили ультразвукову обробку суспензії, а потім добавляли розчин ПАР. Встановлено, що синтезовані сорбенти на основі монтморилоніту за участі алкіламонійних солей залежно від довжини алкільного радикалу мають різну структуру і адсорбційні властивості.

У роботі [121] здійснювали модифікування силікагелю за допомогою бензилхлориддиметилсилану. Методами ІЧС та ДТГ вивчена температурна

стабільність композиту. Встановлено, що модифікування відбувається по вільним силанольним групам. Такі прищеплені групи стабільні до 450 °С. Під час подальшого нагрівання відбувається деструкція функціонального шару, що супроводжується відновленням силанольних груп. Крім цього виявлено, що в результаті силілювання зразки стають гідрофобними.

1.2.4. Хімічні методи диспергування порошків

Окремими методами отримання високодисперсних порошків є хімічні методи, основані на кристалізації з розчинів (осадження) і деструкції солей, кріогенних або плазмових процесах та ін. [122]. Основна їх особливість полягає в тому, що умови проведення знаходяться в областях, далеких від рівноваги та є нестационарними. У результаті ріст новоутворень зупиняється фактично на стадії зародження кристалів – достатньо дефектних частинок, що володіють високорозвиненими зовнішньою та внутрішньою поверхнями. Як правило, вони мають округлу форму та сильно викривлену кристалічну структуру [123, 124].

Вискодисперсні оксидні порошки, отримані відповідно за сучасними хімічними технологіями, володіють високою активністю під час спікання. Так, температура процесу знижується на 200–300 °С при досягненні щільності вище 98–99 % від теоретичної [125]. Дисперсність цих порошків знаходиться в нанометричному діапазоні. Порошки – це, як правило, агрегати порівняно крупних розмірів (5–10 мкм і більше), які складаються із дрібних частинок розміром порядку десятків нанометрів, зв'язаних один із одним адгезійними силами.

При виникненні твердої частинки в суттєво нерівноважних умовах перекриття хімічних зв'язків сусідніх атомів відбувається достатньо хаотично, випадково з появою великої кількості недосконалостей будови. У результаті таких процесів отримують матеріали з пористою структурою, причому їхня поверхня має фрактальну будову [126]. Поверхні таких частинок властивий високий ступінь “природної шорсткості”, тобто крім виходів границь кристалів, дислокацій, на ній розташовується велика кількість впадин, виступів, кутів, одиничних адсорбованих

атомів і вакантних вузлів, а також площинних дефектів.

Поверхня високодисперсних частинок якісно відрізняється від крупніших, оскільки такі порошки утворені з іонів із частково скомпенсованими хімічними зв'язками й оточуючі їх місця в комірці заповнені неповністю. На практиці такі порошки характеризуються метастабільним станом частинок зі збільшеною вільною енергією. Це проявляється в їхній підвищеній сорбційній здатності газів і радикалів, здатності до злежування з часом, агрегації під час отримання.

Інша сторона такого стану проявляється у виникненні в частинках великих сил всестороннього стиснення внаслідок збільшення поверхневого натягу. Так, за дисперсності близько 1 мкм вони становлять приблизно 0,5 МПа і зростають у міру зменшення розміру [124], що може призводити до “гарячого самопресування”. Великі стискаючі сили в наночастинках, а також високий рівень концентрації недосконалостей є причинами їх нестійкого метастабільного стану. Під час нагрівання спостерігається помітне зниження температури топлення такого порошку порівняно з монолітом [3].

Отже, існує ще один окремий вид активування – хімічний, який залежить від підвищення енергії порошку за наявності великої кількості атомів (іонів) із некомпенсованими зв'язками. Це визначається розміщенням їх на сходинках, виступах, кутах фрактальної зовнішньої поверхні частинок. Внаслідок малого розміру останніх, а також значної кількості дефектів будови на їхній поверхні та в об'ємі їхній стан близький до поверхневого. Опис таких частинок, ймовірно, можливий із використанням квазіхімічного підходу [127]. Однак слід враховувати, що енергетичні характеристики поверхневих атомів суттєво відрізняються від характеристик атомів, що знаходяться в об'ємі кристалів [128].

Під час хімічної активації внаслідок аморфної будови високодисперсних частинок практично сталого розміру рушійні сили спікання різко збільшені. Дрібні частинки та пори між ними представляють собою в'язкопористе середовище, яке деформується як єдине ціле. При цьому пори видаляються по границях, також невеликих за величиною. Дрібні пори та границі перешкоджають росту частинок, які в подальшому збільшуються підлаштуванням малокутових

границь. У результаті спікання таких порошків можна отримати матеріали з практично нульовою пористістю, рівнозернистою структурою та підвищеними показниками властивостей [129].

1.3. Модифіковані оксидні керамічні порошки, їх отримання та застосування

1.3.1. Оксидні порошки для керамічних деталей електронної техніки

Для отримання активних елементів функціональної електроніки (лазерна техніка, люмінесцентні, дозиметричні пристрої та ін.) переважно застосовують монокристалічні матеріали. Їхнє використання дає змогу отримати активні середовища пристроїв із високою кристалічною та оптичною якістю.

Серед низки електронних матеріалів неорганічного походження в багатьох країнах світу особливе місце займають керамічні бінарні порошки на основі оксидів алюмінію та ітрію. Їхнє поєднання в різному співвідношенні дає змогу отримати три сполуки з різною структурою: ітрієвоалюмінієвий гранат (ІАГ) $Y_3Al_5O_{12}$, ітрієвоалюмінієвий перовскит (ІАП) $YAlO_3$, ітрієвоалюмінієвий моноклін (ІАМ) $Y_4Al_2O_9$. Крім цього, широко використовують алюмомагнезіальну шпінель $MgO \cdot Al_2O_3$, форстерит $2MgO \cdot SiO_2$.

Матеріали на основі ітрієвоалюмінієвого гранату характеризуються високими показниками світлопропускання у видимій області спектру. Така кераміка може замінити скло в приладах, які працюють в умовах нічного бачення, високих температур, агресивних середовищ тощо.

Крім того, кераміка на основі ІАГ – один із перспективних матеріалів завдяки високій температурі топлення, відсутності поліморфних перетворень, високим електрофізичним показникам, стійкості у плазмі лужних металів, високій термостійкості. Відносно недавно люмінофори зі структурою гранату, активовані церієм почали використовувати для світловипромінюючих діодів білого світла.

Світлопропускання, практично повна відсутність пористості, можливість отримання виробів із високою чистотою поверхні внаслідок відсутності склоподібних фаз сприяють тому, що області використання прозорих матеріалів

суттєво розширилися. Наприклад, введення в кераміку іонів активаторів Nd^{3+} , Cr^{3+} , Er^{3+} та Yb^{3+} дає змогу використовувати її як робоче тіло твердотілого лазера.

Необмежені можливості розкриває процес модифікування ідеальних структур як гранату, так і перовскиту. Нижче показано можливість модифікування ідеальної структури іонами рідкісноземельних металів, властивості та застосування таких матеріалів.

Так в роботі [130], використовуючи золь-гель технологію, отримано нанокристалічний ІАГ, модифікований Nd^{3+} та визначено його люмінесцентні властивості. Близькі за показниками й монокристали ІАГ:Се та (ІАГ:Се, Mg), отримані авторами [131] і полікристали ІАГ:Mn, Si [132].

Отриманню монокристалів ІАГ за різними технологіями присвячені роботи інших авторів. Так, використовуючи модифікування певними іонами, зокрема, Се, (Се, Mg) [131], (Mn, Si) [132], Tb [133], Er та Yb [134] отримано порошки з високими оптичними характеристиками.

Авторами [135, 136] отримано нанорозмірні порошки алюмінатних та галатних гранатів, модифікованих рідкісноземельними металами. Зокрема, отримано ітрієвоалюмінієві гранати $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, модифіковані 0,5 % Eu^{3+} і Tb^{3+} , та галієвоїтрієві гранати, модифіковані Tb^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , які характеризуються високими люмінесцентними властивостями.

Останнім часом значна увага приділяється порошкам структури перовскиту, які широко застосовуються для отримання лазерних матеріалів, люмінофорів, сцинтиляторів, термолюмінесцентних дозиметрів іонізуючого випромінювання, а також пігментів, за рахунок високого світлопропускання, хороших механічних властивостей і електролюмінесценції. Кубічна фаза перовскиту, як правило, використовується для отримання прозорої кераміки через високу механічну міцність, твердість, теплопровідність і прозорість у широкому спектральному діапазоні.

Ідеальна структура перовскитів, які описуються загальною формулою ABX_3 – кубічна. А і В – це металічні катіони, а Х – неметалічні аніони. Для перовскитів

характерним те, що крім катіонного модифікування структури, можливим є аніонне модифікування – заміна іонів кисню галогенами (F^- , Cl^- , Br^-).

Авторами [135–138] отримано порошки структури перовскиту для сцинтиляторів. Такі властивості забезпечують порошки складу $GdAlO_3$ [135]. Використовуючи видозмінену золь-гель технологію, в системі $Y_2O_3-Gd_2O_3$ [136] та $Y_2O_3-Al_2O_3$ [138] з модифікуванням Eu^{3+} та Tb^{3+} отримані монофазні порошки перовскиту з високими оптичними властивостями ($T=1500\text{ }^\circ C$). Як показано в роботах ці оптичні характеристики залежать від розмірів частинок та структури порошку.

Великий об'єм досліджень проведено в низці систем для отримання сенсорних датчиків різного призначення, зокрема, газових [139–142].

Так, у роботах авторів [140–142] в основу покладено залізокобальтові перовскити, модифіковані оксидами рідкісноземельних металів. Загальна формула цих перовскитів $RFe_{1-x}CoO_3$, де R – La , Sm , Nd . Вказані порошки отримували за золь-гель технологією цитратним методом, що дало змогу синтезувати монофазні порошки за температури $600-850\text{ }^\circ C$. Отримані сенсорні датчики на основі цих порошоків характеризуються високими електричними та газосенсорними властивостями.

В інших роботах [143, 144] авторами на основі перовскитів складу $RAIO_3$, де R – Y , Gd та $LaAlO_3$, модифікованих Eu^{3+} , шляхом термічної обробки золь-гель порошоків за температури $1000\text{ }^\circ C$ отриманий керамічний продукт із високими люмінесцентними властивостями. Останні можуть з успіхом використовуватись для отримання люмінесцентних ламп червоного світіння.

У системах $LaCoO_3$ та $YCoO_3$ [139] отримані порошки, кераміка на основі яких може використовуватись як оксидні мембрани, гетерогенні каталізатори. Кінцеве оброблення порошоків з утворенням агломератів здійснювалось за $900\text{ }^\circ C$ упродовж 24 год. Розмір початкових частинок становив близько 18 нм.

Авторами [145] пропонується використання перовскитів складу $LaCoO_3$ з модифікуванням їх іонами Sr^{2+} та Mg^{2+} як твердих електролітів. Встановлено, що в цьому випадку утворюються тверді розчини змінного складу.

Важливі практичні результати отримано в роботі [146]. Трудність отримання пігментів червоного кольору загальновідома. Тому вказані пігменти, синтезовані на основі системи $YAlO_3$ та модифіковані іонами Cr^{3+} або $Nd^{3+}+Cr^{3+}$, мають важливе практичне значення. Фазовий склад пігментів представлений твердими розчинами $Y_{0,95}Nd_{0,05}Al_{0,95}Cr_{0,05}O_3$ та $YAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$.

Авторами [147] шляхом твердофазового спікання за температури $1250\text{ }^\circ\text{C}$ отримано порошки структури перовскиту складу $BaTiO_3$ розміром $150\text{--}300\text{ нм}$ для сенсорних датчиків карбону(IV) оксиду. Для підвищення діелектричних властивостей кераміки порошки модифікували іонами 3d- і 4f- елементів. Найвищі показники властивостей спостерігаються для кераміки, модифікованої іонами La^{3+} та Cu^{2+} .

Крім технології твердофазового спікання, порошки вказаних складів отримували за технологією екзотермічних реакцій (температура синтезу $800\text{ }^\circ\text{C}$) із середнім розміром зерен $70\text{--}80\text{ нм}$. В результаті отримано дисперсні керамічні матеріали із високими діелектричними властивостями та низьким питомим електроопором.

Отже, керамічні порошки структури перовскиту завдяки зміні параметрів у широких межах, в основному, завдяки модифікуванню рідкісноземельними іонами, стають основою для створення матеріалів із різними електричними та оптичними властивостями.

Цілком логічним є пошук ефективних та більш енергоощадних технологій, які дають змогу отримувати функціональну кераміку для активних середовищ. Останнім часом особливо інтенсивно набули розвитку нанокерамічні технології для синтезу на їхній основі нанорозмірних порошоків активованих гранатів та перовскитів для виготовлення елементів твердотільних лазерів, пасивних модуляторів добротності. В той же час не існує чіткого аргументованого вибору технології порошоків, параметрів промислового виготовлення.

1.3.2. Фотокаталізатори

В останні роки велику увагу дослідників привертають фотокаталізатори на основі нанокристалічних оксидних матеріалів. Серед них провідне місце займає титану(IV) оксид TiO_2 завдяки своїм оптичним властивостям, хімічній стабільності, нетоксичності, високій фотоактивності в процесах розкладання та синтезування цілої низки органічних та неорганічних сполук. Титану(IV) оксид може бути ефективно використаний для знищення вірусів та бактерій [148–150], руйнування ракових клітин [151, 152], фотокаталітичного розкладу води та водно-спиртових сумішей із виділенням водню, дезодорування повітря [150, 153] тощо.

Відомо, що найвищою фотокаталітичною активністю характеризуються нанорозмірні частинки TiO_2 (<50 нм). Існуючі на сьогодні методи синтезу титану(IV) оксиду не дають змоги контролювати розміри частинок TiO_2 на нанорівні, тому досі не визначені оптимальні розміри і морфологія частинок TiO_2 , на яких спостерігається найвища фотокаталітична активність.

Крім того, немає єдиної думки щодо залежності фотокаталітичної активності TiO_2 від його фазового стану. Відомо [154, 155], що для більшості реакцій TiO_2 в фазовому стані анатазу проявляє вищу активність порівняно з іншими поліморфними модифікаціями, а саме рутилу і брукіту. Проте в літературі є дані про реакції, в яких анатаз і рутил проявляють однакову активність [156], а в роботі [157] про вищу активність рутилу. Автори [158] стверджують, що суміш анатазу (70–75 %) і рутилу (30–25 %) є більш активним фотокаталізатором порівняно з чистим анатазом. Таку відмінність можна пов'язати з різними чинниками, а саме площею питомою поверхні, розміром пор, розміром кристалітів, способом отримання та ін.

Слід зазначити, що одним із недоліків TiO_2 як фотокаталізатора є те, що поглинання світла TiO_2 і відповідно фотохімічна активність знаходиться в УФ-області спектру, довжина хвилі якої менше 400 нм. Це, своєю чергою, обмежує застосування його як фотокаталізатора у випадках, коли інтенсивність УФ-світла невелика.

Тому одним із перспективних напрямків покращення фотокаталітичних властивостей TiO_2 і зсуву спектру поглинання TiO_2 в область видимого випромінювання є модифікування структури TiO_2 низкою металів. Так при вмісті таких елементів як Fe (III) [159, 160], Ag [161], V (IV) [162, 163], Mo (V), Ru (III), Re (V), Rh (III) [163] спостерігається збільшення фотокаталітичної активності TiO_2 .

У роботі [164] автори показали, що введення іонів Церію (Ce) в TiO_2 (рутил або анатаз) сповільнює швидкість росту кристалітів TiO_2 . Крім того, Церій ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) може діяти як акцептор електронів і приводить до покращення фотокаталітичної активності. У роботі [78] автори досягнули збільшення фотокаталітичної активності TiO_2 за рахунок допування Гадолінієм (Gd). Зразки $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$, приготовані за золь-гель методом, мають малу ширину забороненої зони, незначний розмір частинок, великі питому площу поверхні і об'єм пор.

Авторами [165] золь-гель методом синтезовані нанорозмірні мезопористі плівки TiO_2 , модифіковані іонами Купруму. Отримані покриття є прозорими у видимому діапазоні спектру і мають структуру анатазу. При впровадженні іонів Cu^{2+} в ґратку TiO_2 підвищується фотокаталітична активність плівок $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ в реакції фотовідновлення іонів Cr(VI) до Cr(III) за концентрації Купруму менше 7 % (мол.).

У роботі [166, 167] показано ефективність допування TiO_2 більш хімічно та механічно стійкими ZrO_2 та SiO_2 золь-гель методом. У результаті допування отримано стійкі до впливу агресивних середовищ та радіаційного опромінення композити $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, які можуть бути використані для знешкодження іонів важких металів та інших токсичних і радіоактивних речовин агресивних та радіаційно-забруднених середовищ.

Плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ доповані наночастинками золота мають високу фотокаталітичну активність у процесі розкладання органічного барвника родаміну Б під час опромінення УФ-світлом. Оптимальний вміст золота в плівках $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ становить 5 % (мас.). Вони можуть бути запропоновані як самоочищувані поверхні та покриття з бактерицидними властивостями.

Авторами [168] титану(IV) оксид запропоновано допувати іонами Вольфраму(VI) в кількості 0,01 %(мас.) в перерахунку на WO_3 . Продукти такої системи мають структуру анатазу і характеризуються підвищеною фотокаталітичною активністю, електропровідністю і магнітною сприйнятливістю. Слід зазначити, що вказані властивості є вищими, ніж відповідні величини для недопованого TiO_2 . При збільшенні кількості WO_3 в системі з'являється рутил і спостерігається пониження фотокаталітичної активності.

Перспективними є результати низки робіт, автори яких займалися розробкою технологічних умов одержання нанодисперсних порошків TiO_2 для фотокаталізу, допованих неметалами, зокрема Карбоном, Сульфуром, Флюором, Бором, Нітрогеном і т.д.

Підвищенню фотокаталітичної активності у видимому діапазоні спектру TiO_2 присвячені роботи [169–173], в яких автори як допант використовували сірку. При цьому слід зазначити, що принципово різними для синтезу порошків S- TiO_2 є як вихідні компоненти, так і методи їх отримання, зокрема розчиново-термальний [169, 170], золь-гель [171–175], гідротермальний [176–178] і твердофазовий [179–181]. У роботі [170] отримано нанопорошок S- TiO_2 , який характеризується високою фотокаталітичною активністю під дією видимого світла. Вихідними компонентами були $TiCl_4$, поліетиленгліколь-6000, $(NH_2)_2CS$ і C_2H_5OH . Основною кристалічною фазою в отриманому порошку є анатаз. Середній діаметр частинок S- TiO_2 становить 7–12 нм.

Авторами [169] для синтезу TiO_2 , модифікованого сіркою, були використані $TiCl_3$ і амонію тіоціанат. Отриманий розчин сушили упродовж 3 год за кімнатної температури, а продукт сушіння випалювали 6 год за температури 400 °C із подальшим промиванням дистильованою водою і висушуванням. РФЕС показала наявність іонів Сульфуру (S^{6+}), адсорбованих на поверхні TiO_2 . Слід зазначити, що із зростанням вмісту і концентрації амонію тіоціанату у вихідних розчинах фазовий склад порошку змінюється з рутилу на анатаз і зростає поглинання S- TiO_2 у видимому діапазоні спектру, але погіршується його фотокаталітична активність під час розкладання метиленового синього.

У роботах [172, 173] золь-гель методом синтезовано порошки S-TiO₂ з використанням титану ізопропоксиду, тіосечовини, які розчиняли в етанолі. Розчин випарювали, сушили та випалювали за температур 400–700 °C [172], а в роботі [173] вихідний розчин перемішували упродовж 48 год і не сушили. Встановлено, що збільшення температури і тривалості випалювання (від 3 до 10 год) призводить до зменшення питомої поверхні порошку від 88 до 7,5 м²/г і вмісту анатазу від 100 до 0 %. Порошок S-TiO₂, випалений за 400 °C упродовж 3 год має найбільшу фотокаталітичну активність [172]. За даними [173] отриманий порошок S-TiO₂ складається з анатазу та іонів Сульфуру (S⁴⁺), є нанодисперсним, проте відрізняється більшою питомою поверхнею (93 м²/г).

Золь-гель методом синтезовано порошок S-TiO₂ обробкою прекурсорів TiO₂ в надкритичних умовах у рідині CS₂/етанол [171]. Отриманий порошок має високоефективну поверхню у вигляді пористих каналів, а фазовий склад представлений добре закристалізованим анатазом. Під час фотокаталітичної деградації метиленового синього при опроміненні видимим світлом ($\lambda > 420$ нм), отриманий S-TiO₂ проявляє набагато більшу активність до фотокаталізу, ніж немодифікований TiO₂, отриманий за надкритичних умов та спрямованого випалювання.

Заслуговує на увагу робота [175], в якій золь-гель методом синтезовано допований Сульфуром та Нітрогеном TiO₂, активний під дією видимого світла. Титановмісний прекурсор гідролізували в ізопропанолі та деіонізованій воді, що містила певну кількість тіосечовини, сечовини і амонію гідроксиду. У результаті перемішування розчину упродовж 2 год, випаровування на водяній бані, сушіння та випалювання отримано нанокристалічний порошок анатазу із середнім діаметром частинок 20–34 нм та питомою поверхнею 13–63 м²/г.

У роботах [176–178] запропоновано синтезувати нанодисперсний порошок S-TiO₂ гідротермальним методом, за допомогою якого легко контролювати розміри частинок, оптичні та фотокаталітичні властивості продукту. Авторами [177] показано доцільність контролювати рН середовище введенням до прекурсорів NaOH під час приготування розчину, який потім промивали, сушили і

випалювали упродовж 6 год за температури 500 °С. Порошок за фазовим складом представлений анатазом. У роботі [178] синтезовано порошок TiO_2 , допований Сульфуром, який складається з частинок анатазу, середній діаметр яких становить 30 нм.

Крім титану(IV) оксиду, фотокаталітичні властивості притаманні й іншим оксидам металів. Зокрема, у низці робіт синтезовано фотокаталізатори оксиди ванадію [182–185] та молібдену [186, 187], а також їхні композиції з різним співвідношенням металів [188–191], які є багатофункціональними матеріалами. Зокрема, вони є основою каталізаторів парціального окиснення органічних сполук [188, 192] та матрицею для отримання електродних матеріалів [186, 189, 193] і газових сенсорів [182, 190]. Крім того, оксиди V_2O_5 і MoO_3 є активними під час опромінення, як УФ-, так і видимим світлом.

Авторами [191] запропоновано використовувати фотокаталізатори V_2O_5 і MoO_3 у різних наноструктурних формах, які можна застосовувати у процесах фотодеградації барвників та інших забруднювачів. Для підвищення фотокаталітичної активності запропоновано застосовувати ванадій-молібден-оксидні композиції, які є активними та селективними каталізаторами окиснення вуглеводнів.

У роботі [191] суміш оксидів V_2O_5 і MoO_3 обробляли механохімічним способом (МХО) в різних середовищах, зокрема, повітрі, води та етанолу. Атомне співвідношення $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ при цьому становило 0,7:0,3. Така МХО покращує фотокаталітичну активність під час деградації барвників у видимій області, зокрема, в діапазоні хвиль вище 550 нм. При цьому максимальна активність характерна для зразків, модифікованих в етанолі.

Сьогодні інтенсивно вивчається можливість використання матеріалів на основі цинку оксиду як фотокаталізатора, при цьому ZnO розглядається як менш дороговартісна альтернатива добре відомому титану(IV) оксиду. У роботі [194] твердофазовим синтезом отримано високодисперсний порошок ZnO термолізом солей в умовах мікрохвильового нагрівання. Порошок ZnO характеризується

високим ступенем кристалічності, низькою дефектністю, високою фотокаталітичною активністю, незважаючи на малу величину питомої поверхні.

1.3.3. Сорбенти

Оксидні порошкові сорбенти є основними діючими матеріалами для очищення стічних вод, викидів SO_2 , поглинання іонів F^- та ін.

В основному – це дисперсні порошки з розвинутою поверхнею, інколи нанорозмірні, які володіють високими сорбційними властивостями.

Аналіз літератури показав, що порошки можуть використовуватись монофазно (у вигляді оксиду одного елемента) [195, 196] шляхом модифікації поверхні [197, 198], а також у вигляді суміші переважно з двох оксидів [199–201].

Так в роботі [195] дослідниками США на основі цинку оксиду розроблені стійкі регенеративні сорбенти (RVS-1) для десульфурізації газів. Сорбент RVS-1 характеризується високою міцністю при стиску і опором до стирання, які не зменшуються у реальних робочих умовах. Окрім того вказаний сорбент здатний поглинати з газу диметилсульфід і карбонілсульфід.

Авторами [196] отримано дрібнодисперсний порошок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ шляхом осадження $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ розчином NaOH . Сорбційні властивості визначалися по відношенню до Sr^{2+} за допомогою радіоактивного індикатора ^{85}Sr . На підставі аналізу ступеня кристалічності і морфології сорбенту зроблено висновок, що максимальна сорбційна ємність для ^{85}Sr знижується до 75 % залежно від умов витримання осаду.

Однією з можливостей підвищення ефективності порошкових сорбентів є модифікування їхньої поверхні. Так в роботі [197] досліджувався адсорбційний потенціал сорбенту алюмінію з марганець-оксидним покриттям під час дефторування питної води у періодичній і безперервній системі. Досліджено такі параметри як рН, початкова концентрація флюориду та інших іонів. Результати досліджень показали, що фторид адсорбція та адсорбційна ємність такого сорбенту є набагато кращою, ніж при використанні чистого активованого алюмінію оксиду.

Видалення сірководню (H_2S) є ключовим питанням для усунення запаху каналізаційних очисних споруд. Для поглинання H_2S авторами [198] розроблено сорбенти на основі феруму(III) оксиду з різною кислотною і основною модифікацією. Поверхневі властивості сорбентів вивчали за допомогою рН, ІЧ-спектроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Збільшення активності видалення H_2S на поверхні сорбенту досягається гальмуванням утворення H_2SO_4 або H_2SO_3 під час десульфуризації.

Слід відмітити низку робіт [199–201], в яких автори отримували сорбенти, що склалися з оксидів двох металів. Так авторами [199] синтезовано сорбент складу $80\text{MgO}\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ методом високотемпературного спікання для поглинання іонів F^- концентрацією до 120 мг/л. Максимальне поглинання досягається упродовж 1 год.

У роботі [200] отримано сорбент шляхом змішування феруму(III) оксиду з кальцій оксидом із подальшим кальцинуванням. Цей сорбент використовують для десульфуризації за високих температур. Такий сорбент має високу здатність до поглинання сірки, легкої регенерації і можливості відновлення її до елементарної. Фази вихідних, сульфідованих та відновлених сорбентів характеризувались за допомогою XRD та SEM аналізів.

Особливо ефективними є порошкові сорбенти, отримані в роботі [201]. На основі $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ синтезовано мезопористі гранульовані сорбенти з наноструктурою золь-гель методом. Ці сорбенти досліджувались на предмет поглинання SO_2 за різних температур. Слід зазначити, що за високих температур (вище $400\text{ }^\circ\text{C}$) золь-гель сорбенти володіють каталітичними властивостями для перетворення SO_2 в SO_3 . Міцність сорбентів приблизно в 5 разів вища, ніж у традиційних, а сорбційна ємність щодо SO_2 в 3 рази більша, ніж у промислових. Дослідження сульфадації та регенерації показують їхню хорошу регенеративність і стабільність.

Авторами [202] синтезовано сорбент на основі титану(IV) оксиду за золь-гель методом. Спосіб отримання сорбенту включає такі стадії: електрохімічний синтез золю гідратованих оксидів металу, диспергування золю, промивання, сушіння і

термооброблення гранул за температури не вище 700 °С. Цей сорбент може застосовуватися для очищення стічних вод підприємств від радіоактивних і токсичних речовин в атомній енергетиці і хімічній промисловості. Запропонований сорбент має склад $Me_xTi_{1-x}O_2 \cdot nH_2O$, де Me – Zr і/або Sn, $x=0,01-0,40$, $n=0,02-2$ і характеризується питомою поверхнею 5–350 м²/г, міцністю при стиску не нижче 15 МПа. Сорбент є сферогранульованим із діаметром від 0,001 до 3 мм. Матеріал має кристалічну структуру двофазного твердого розчину складу анатазу і рутилу, причому вміст анатазу в суміші фаз становить 1–99 %. Автори стверджують, що поверхня сорбенту за необхідності може бути хімічно модифікована.

Групою науковців США «The Dallas Group» [203] розроблено сорбент «Magnesol» складу $MgO \cdot 2,6SiO_2 \cdot H_2O$, який на сьогодні підприємства України з виробництва біодизеля використовують для його очищення.

В останні роки увагу науковців привертають магнітні сорбенти, які мають значну технологічну перевагу: можливість швидкого і ефективного вилучення з системи, яка очищується, магнітним полем. Для отримання вказаних сорбентів широко використовують оксиди заліза Fe_2O_3 і Fe_3O_4 , що характеризуються високою сорбційною ємністю, ефективністю очищення води і низькою вартістю [204]. За даними [205] ефективність сорбентів на основі магнітних оксидів заліза залежить від розмірів і поверхневих характеристик частинок.

Авторами [206–210] розроблено метод отримання і модифікації нанорозмірних і наноструктурованих магнітних порошоків на основі магнетиту Fe_3O_4 і маггеміту $\gamma-Fe_2O_3$ із високою адсорбційною ємністю. Таким перспективним методом є метод механохімічної обробки, який дає змогу отримувати порошки з малим розміром частинок, високою густиною дефектів і підвищеною реакційною здатністю [207–209]. Крім цього, механічна обробка порошоків оксидів заліза може сприяти збільшенню їхньої адсорбційної ємності [210].

У роботі [206] досліджено можливість використання механоактивованих магнітних сорбентів на основі магнетиту Fe_3O_4 і маггеміту $\gamma-Fe_2O_3$ з питомою

поверхнею відповідно 30–35 і 70–75 м²/г для очищення води від іонів важких і токсичних металів. Магнітні сорбенти отримували у кульових млинах у присутності етилового спирту (для γ -Fe₂O₃) і дистильованої води (для Fe₃O₄). У результаті механохімічної обробки частинки порошоків Fe₃O₄ представляють собою агломерати розміром до 10–20 мкм, які складаються з більш дрібних частинок розміром до 3–5 мкм. Для порошоків γ -Fe₂O₃ не характерне утворення крупних агломератів, а отриманий порошок складається з окремих частинок розміром від 50 до 100 нм. Дослідженнями показано, що наночастинки Fe₃O₄ і γ -Fe₂O₃ є ефективним матеріалом для адсорбції іонів важких металів Co(II), Ni(II) і Cd(II) із водних розчинів за початкової концентрації іонів металів 100 мг/л.

За даними [211–213] для хімічної сорбції складних органічних речовин, в метал-афінній хроматографії стосовно біологічних об'єктів активно застосовують сорбенти, що містять іони перехідних металів, зокрема оксиди титану, цирконію, феруму тощо. Ультрадисперсні оксидні сорбенти цирконію [214] і феруму(III) [215–217] можна синтезувати з водних розчинів відповідних солей із використанням карбаміду під час мікрохвильового термооброблення за температури 120–150 °С. Враховуючи те, що всі продукти реакції є газоподібними (N₂O, CO₂ і H₂O), за винятком оксиду металу, і видаляються з реакційної суміші під час реакції, отримують пористі частинки цирконію і феруму оксидів відповідно розміром 10 і 20 нм. Питома поверхня порошоків становила 45 (для ZrO₂) і 60 (для Fe₂O₃) м²/г.

Пористі магнітні матеріали з ефективними сорбційними властивостями на основі оксидів заліза можна отримати темплатним синтезом, що полягає у використанні колоїдного темплату. У роботі [218] як темплат було використано силексан-акрилатну емульсію, прекурсором металу слугував феруму(III) хлорид гексагідрат FeCl₃·6H₂O, а алюмінію нітрат наногідрат Al(NO₃)₃·9H₂O і натрію метаалюмінат NaAlO₂ застосовували для допування оксидних систем алюмінієм. Для вивчення впливу температури на формування фазового складу, пористу структуру і властивості синтезованих оксидних систем матеріал випалювали за температур 500 і 900 °С. Встановлено, що за температури ~ 500 °С, отримують

матеріал зі змішаним фазовим складом ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4), бездефектною пористою структурою, а середній розмір пор становить близько 160 нм. Підвищення температури випалювання до 900 °С призводить до окиснення $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і Fe_3O_4 з утворенням гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При цьому зразки, отримані за 900 °С, характеризуються низькою величиною питомої поверхні (6,2 м²/г) порівняно зі зразками, випаленими за 500 °С (47,3 м²/г).

У роботі [219] отримано гранульовані сорбенти у вигляді сфер на основі цирконію оксиду і алюмінію оксиду за золь-гель методом. Як вихідні реагенти використовували карбамід і водні розчини цирконію оксихлориду, алюмінію хлориду та їх сумішей ($n_{\text{Zr}}:n_{\text{Al}} = 1:0; 2:1; 1:1; 1:2; 0:1$) за мольного співвідношення компонентів $n_{\text{Me}}:n_{\text{к}} = 1:1,75\text{--}3$. Гідроліз здійснювали за температури 98–103 °С упродовж 80–420 хв. У результаті досліджень встановлено, що збільшення тривалості гідролізу призводить до зростання питомої поверхні сорбентів. Отримані зразки $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ мають питому поверхню 85–540 м²/г, об'єм пор 0,113–0,284 см³/г із середнім діаметром 16–76 Å.

Очищення технологічних стоків від токсичних аніонів і катіонів можливе за рахунок іонообмінних матеріалів на основі гідроксидів металів [220–223]. Авторами [223] синтезовано сорбент на основі гідроксидів магнію та алюмінію з структурою гідротальку з використанням золь-гель процесу. Як вихідні реагенти були використані хлориди магнію та алюмінію, сумісно осаджені у співвідношенні 4:1, які крапельно диспергували у розчині натрію гідроксиду. Розмір отриманих золь-гель сфер становить 5–8 мм. Питома поверхня сорбентів 135 м²/г, об'єм пор 0,34 см³/г. Синтезований сорбент рекомендовано застосовувати для очищення стічних вод від іонів CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ та $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

1.3.4. Наповнювачі пластмас

Полімерні композиційні матеріали займають провідне місце серед сучасних конструкційних матеріалів [224–226]. Їхньому розробленню в останні роки приділяється багато уваги, оскільки такі матеріали володіють низькою цінних експлуатаційних та технологічних властивостей: підвищену електропровідність та

теплопровідність, здатність до намагнічування, низьку середню густину, еластичність, а також покращені фізико-механічні властивості. Регулювати їхні властивості можна шляхом введення наповнювачів різної природи. Хімічна природа наповнювача та полімерної матриці, геометрична форма наповнювача, його розмір та вміст, а також технологія наповнення і формування виробів переважно визначають властивості полімерних композиційних матеріалів [227, 228]. Перспективними наповнювачами є нанорозмірні частинки металів та їх оксидів, а також металовмісні силікатні матеріали різної природи. У зв'язку з цим пошук раціональних напрямків їхнього синтезу є актуальним завданням.

У роботах [229–233] проведено аналіз впливу різних за своєю природою наповнювачів (аеросил, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) на структуру та властивості композиційних полімерних матеріалів. Авторами показано, що вплив наповнювачів визначається їхнім концентраційним складом, природою та особливостями взаємодії з полярними групами полімерів.

У роботі [226] вивчався вплив високодисперсного плюмбуму(II) оксиду тетрагональної модифікації на структуру та термомеханічні властивості полімеру на основі епоксидіанового олігомера ED-20. PbO використовували у вигляді порошку з радіусом частинок (за даними седиментаційного аналізу) 1,0 мкм та питомою поверхнею 0,41 $\text{m}^2/\text{г}$. Вміст наповнювача в композиції змінювався від 10 до 80 % (мас.), що відповідає об'ємній частці дисперсної фази в системі $\varphi_v = 0,014\text{--}0,33$. Результати проведених досліджень свідчать про складний характер впливу плюмбуму(II) оксиду на кінетичні закономірності формування, структуру та властивості наповненої епоксиполімерної композиції. Показано, що за низького ступеня об'ємного наповнення ($\varphi_v \leq 0,10\text{--}0,11$) посилюючий ефект наповнювача плюмбуму(II) оксиду на структуру та термомеханічні характеристики епоксиполімерної матриці пояснюється в рамках адсорбційного механізму. За умови, коли $\varphi_v > 0,15$ (60–80 % (мас.)) простежується чітко виражена посилююча дія PbO на полімерну матрицю. Ефект покращення властивостей епоксиполімерної композиції за граничних ступенів наповнення пояснюється

формуванням просторової сітки коагуляційного типу, вузлами якої виступають частинки дисперсної фази.

Одним із ефективних способів підвищення фізико-механічних властивостей полімерів є введення в них дрібнодисперсних наповнювачів із розміром частинок от 1 до 100 мкм [234–238]. Зокрема, у роботі [238] було досліджено вплив низки дрібнодисперсних наповнювачів, зокрема титану(IV) оксиду, меленого кальцію карбонату, хрому(III) оксиду, алюмінію оксиду і мікробариту, на зношування епоксидних полімерів. Авторами встановлено, що наповнення приводить до зниження зносостійкості епоксидних композиційних матеріалів. Величина цього ефекту залежить від різних чинників, зокрема, від твердості наповнювача. Найменше зниження зносостійкості спостерігається при використанні як наповнювачів мікробариту і алюмінію оксиду. Введення наповнювачів забезпечує збільшення динамічного модуля пружності, щільності фізичної сітки і температур, що характеризує перехід полімеру з склоподібного у високоеластичний стан.

Авторами [239] як наповнювач полівінілхлоридних пластикатів та композитів на їхній основі було використано полімер-силікатні композити (ПСК), в яких макромолекули рівномірно розподілені в силікатному каркасі. ПСК одержували сумісним осадженням із розчинів натрієвого рідкого скла і поверхнево-активних полімерів (полівінілпіролідону (ПВП) і полівінілового спирту (ПВС)) під дією хлоридної кислоти або хлоридів металів, зокрема купруму(II) хлориду. Розроблені полімеркомпозиційні матеріали (ПКМ) характеризуються підвищеними фізико-механічними і теплофізичними показниками завдяки підвищенню технологічної сумісності між компонентами і утворення міжфазних шарів за безпосередньої участі макромолекул наповнювача. В ПКМ зростає поверхнева твердість на 40–60 %, теплостійкість за Віка на 15–20 °С і значення числа пружності композитів у 1,2–1,5 рази, а також зменшується ступінь вивільнення пластифікатора у 1,5–2 рази.

Авторами [240] розроблено мономер-полімерні композиції на основі кополімерів полівінілпіролідону. З метою підвищення експлуатаційних

властивостей досліджуваних матеріалів як наповнювачі були використані силіцію оксид і алюмінію оксид. Матеріали на основі розроблених композицій відзначаються високими експлуатаційними властивостями: поверхневою твердістю, теплостійкістю, адгезією до підкладок різної природи. Встановлено, що поверхнева твердість і теплостійкість за Віка матеріалів залежать від природи наповнювача та термічної обробки. Зокрема, найвища твердість та теплостійкість спостерігаються для композицій, які містять силіцію оксид. Розроблені композиції рекомендовані для використання як клеї, шпаклівки, герметики різноманітного призначення, зокрема, в стоматології.

Для створення терапевтичних лікувальних плівок авторами [241] синтезовано композитні полімери на основі кополімерів із використанням дрібнодисперсних наповнювачів, а саме каоліну, аеросилу, гідроксиапатиту і цеоліту. Результатами досліджень встановлено, що найвищу міцність на розтягування мають плівки, наповнені аеросилом, однак еластичність (відносне видовження під час розриву) таких плівок є нижчою. Найеластичнішими є гідрогелеві плівки наповнені гідроксиапатитом і цеолітом. З'ясовано, що гідрогелеві плівки, наповнені пористим гідрофільним цеолітом, характеризуються підвищеним рівноважним водовмістом, а введення аеросилу і гідроксиапатиту призводить до зниження водопоглинання плівок порівняно з ненаповненими гідрогелями.

Сьогодні як наповнювачі у виробництві полімерних композиційних матеріалів широко застосовуються матеріали силікатного походження [228, 242]. Використовуються як природні силікатні наповнювачі (монтморилоніт, каолін, воластоніт тощо), так і синтезовані [243]. Як показано у роботах [244, 245] синтез силікатних наповнювачів найраціональніше проводити на основі водорозчинних силікатів завдяки доступності сировини і технологічності процесу. Серед методів синтезу найпоширенішими є золь-гель-метод, метод виморожування та осадження.

Авторами [246] були проведені дослідження щодо впливу дрібнодисперсних наповнювачів, зокрема перліту, охри та деревного вугілля, на властивості полімерних композитів. Розмір частинок наповнювачів становив 5–10 мкм. Тому

для рівномірного розподілу наповнювача в об'ємі композиції застосовували ультразвуковий диспергатор із робочою частотою 20–25 кГц і потужністю ультразвуку 400–1200 Вт. Встановлено, що композит, в якому як наповнювач був використаний перліт характеризується підвищеною адгезійною міцністю на відрив і зсув.

У роботі [247] досліджено особливості отримання феромагнітного наповнювача на основі колоїду Fe_3O_4 шляхом хімічного осадження та оксидації солей Fe(III) та Fe(II) . Оптимальним для одержання магнітних сферичних частинок виявилось додавання магнітного наповнювача на основі феруму(II, III) оксиду в кількості 8–10 % (мас.) від кількості мономера. За даними [248] колоїдні частинки на основі феруму(II, III) оксиду, який виявляє магнітні властивості, можна використовувати як наповнювач для отримання полімерних дисперсій, що мають широке застосування в мікробіології та медицині як носії біоактивних матеріалів, в медичній діагностиці і терапії, у впорядкуванні ДНК та вегетативному розмноженні, сепарації та очищенні протеїнів, іммобілізації ензимів, антитіл, нуклеїнових кислот та інших білків. Прикладами застосування технології магнітних полімерних носіїв є імунологічне обстеження системи контрольованого і направленою вивільнення ліків, контрастні агенти у формуванні відображення магнітного резонансу тощо.

Композиційні матеріали, до складу яких входять високодисперсні оксиди SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , є основою для отримання селективних сорбентів, гетерогенних каталізаторів, сенсорів, оптичних приладів, покриттів із динамічно керованими електрофізичними параметрами [249–253]. Вказані оксиди в композитах є носіями матриці для осадження хімічним способом електропровідних сполук, а виявлення закономірностей їхнього хімічного модифікування дасть змогу регулювати властивості поверхні матеріалів та сприяти підвищенню сумісності компонентів, покращенню електро-, теплофізичних, фізико-механічних характеристик композитів [253–255].

Авторами [253] синтезовано нанокompозити на основі високодисперсного алюмінію оксиду з осадженим на його поверхні купруму(I) йодидом та

досліджено їхні електрофізичні властивості. Показано, що значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності в надвисокочастотному діапазоні та електропровідності на низьких частотах нелінійно залежать від вмісту купруму(І) йодиду в композитах $\text{CuI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ –полімер і досягають максимальних значень за об'ємного вмісту 0,42, що пов'язано з оптимальним розподілом частинок CuI на поверхні Al_2O_3 і утворенням максимальної поверхні міжфазної взаємодії. Крім того, встановлено, що введення в полімер алюмінію оксиду модифікованого купруму(І) йодидом сприяє підвищенню електропровідності за кімнатної температури.

1.3.5. Керамічні композиційні порошки медичного призначення

Сучасний розвиток медицини потребує створення нових керамічних матеріалів, які є біологічно сумісні із живим організмом і розраховані на тривалий час перебування в ньому. Такі матеріали використовують в ортопедії і травматології для відновлення кісткової тканини і виготовлення імплантатів для лікування важких травм черепа, міжхребцевої грижі, відновлення слуху, а також у стоматології [256–259]. В Інституті хімії високомолекулярних сполук створено нові матеріали для лікування туберкульозу кісткової тканини на основі епоксиполіуретанового нанокompозиту з додаванням силікагелю та аеросилу і протитуберкульозних препаратів широкої дії, що поліпшує процес вживляння імплантатів у живу тканину [256].

Використання композиційних матеріалів в стоматології значною мірою залежить від вибору і якості наповнювача, серед яких широко застосовуються оксиди металів, зокрема оксиди алюмінію, цирконію, барію, бору, вісмуту. Важливими критеріями під час вибору наповнювача для стоматологічних пластмас є світлозаломлення порошку, розмір і форма його частинок. Слід зазначити, що відмінність показників заломлення матриці і наповнювача на 0,01 різко знижує прозорість композиту, що утруднює використання його як стоматологічного матеріалу.

У медичній літературі є дані про позитивні результати використання матеріалів на основі цирконію оксиду в імплантології, що пов'язано з його надійністю, ефективністю та широким спектром властивостей, зокрема підвищеною міцністю внаслідок часткового поліморфного переходу частини ZrO_2 з тетрагональної фази в моноклинну [259]. Для отримання таких матеріалів необхідні субмікронні порошки з максимальним вмістом тетрагональної фази, стабілізувати яку можна введенням добавок-оксидів Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 тощо. Крім того, широко застосовують матеріали системи $Al_2O_3-ZrO_2$, в якій ZrO_2 знаходиться в тетрагональній модифікації (стабілізатор – 3 % (мол.) Y_2O_3).

У роботі [260] авторами шляхом твердофазового спікання за температури 1150 °C отримано порошки в системах Al_2O_3 та $Al_2O_3-ZrO_2$ для виготовлення стоматологічних імплантатів. Основними кристалічними фазами в порошках є 100 % Al_2O_3 (система Al_2O_3) та 67 % Al_2O_3 і 33 % ZrO_2 ($Al_2O_3-ZrO_2$). Встановлено, що тетрагональні зерна ZrO_2 , рівномірно розподіляючись в матриці Al_2O_3 , блокують ріст тріщин у спеченому керамічному матеріалі. Розмір отриманих порошків становить приблизно 1 мкм, а ТКЛР порошків – $7,65 \cdot 10^{-6}$ та $8,62 \cdot 10^{-6}$ відповідно.

За даними [259] в стоматології використовують керамічні блоки VITABLOCS Mark II (VITA). Це керамічний матеріал із середнім розміром частинок 4 мкм на основі польового шпату, збагачений алюмінієм оксидом. Міцність при згині такого матеріалу становить 120–154 МПа, він добре полірується і обробляється.

Крім того, широко відомими є матеріали In-Ceram Alumina, In-Ceram Zirconia та In-Ceram Spinell на основі алюмінію оксиду, цирконію оксиду та суміші магнію та алюмінію оксидів відповідно.

У роботі [261] синтезовано оксидний порошок ZrO_2 (стабілізатор Y_2O_3 в кількості 3 % (мол.)) з пористою структурою методом сумісного осадження за нітратною технологією під високим гідростатичним тиском (ВГТ) за температури 1000 °C. ZrO_2 . Порошок, отриманий при тиску 600 МПа, має середній розмір частинок до 100 нм із розміром пор до 20 нм; при тиску 1000 МПа порошок має більш крупні частинки до 200 нм із розміром пор від 3,5 до 20 нм. Пористість

кераміки на основі синтезованого ZrO_2 можна змінювати до 30 % залежно від ВГТ. Такий пористий матеріал рекомендують використовувати як основу різних конструкцій медичного призначення, зокрема для імплантації в живий організм.

Авторами [262] розроблено технологію виготовлення високочистого нанокристалічного порошку композита на основі ZrO_2 в системі ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 – Al_2O_3 та керамічного матеріалу на його основі. Порошок ZrO_2 отримували методом гідротермального синтезу в лужному середовищі з подальшим термічним обробленням за температури від 400 до 1300 °С. Залежно від температури випалювання питома поверхня порошку змінюється від 162 м²/г за температури 400 °С до 2,1 м²/г за температури 1300 °С. Встановлено, що для отримання кераміки ефективним є використання порошку ZrO_2 , випаленого за температури 600 °С, і який складається з сильно агломерованих нанокристалічних частинок. Агломерати є пористими, однорідними із середнім розміром до 5 мкм, при розмірі первинних частинок до 10–12 нм. Синтезований порошок пресували при тиску 100 МПа і спікали за 1200–1300 °С. Розроблений матеріал характеризується високою хімічною чистотою та високощільною мікроструктурою з середнім розміром зерна менше 0,3 мкм, механічною міцністю при згині понад 600 МПа, високою низькотемпературною стабільністю фазового складу та механічних характеристик у гідротермальних умовах. Такі характеристики синтезованої кераміки робить її перспективною для виготовлення виробів медичного, конструкційного та інструментального призначення, в хірургічній травматології і ортопедії, а також стоматології.

У роботі [257] показана доцільність використання порошків алюмінію та цирконію оксидів, модифікованих молібденом і бором, для отримання біокерамічних покриттів із високими експлуатаційними властивостями. Мікротвердість таких покриттів становить 11,8–15,8 ГПа, адгезія покриття з основою збільшується в 1,5 рази до 26–27 МПа, що пояснюється утворенням більш міцного хімічного зв'язку, так як молібден більш схожий із матеріалом основи, а бор безпосередньо вступає у взаємодію зі сталлю з утворенням фази Fe_3B .

Розробленню кремнеземистого наповнювача для стоматологічних композиційних матеріалів присвячена робота [263]. Авторами золь-гель методом синтезовано кремнеземисті порошки дисперсністю 5–10 мкм із показником заломлення 1,480–1,510. З метою отримання порошоків із заданим показником заломлення їх модифікували оксидами літію, магнію, кальцію, цирконію, алюмінію. Встановлено, що отримання порошоків із заданим показником заломлення забезпечується регулюванням кількості алюмінію оксиду від 10 до 40 %, який вводиться. В результаті термічного оброблення гелів до 800–850 °С порошки кристалізуються з утворенням зародків муліту, рівномірно розподілених в об'ємі зерен аморфного кремнезему. Розмір частинок порошоків становить 5–10 мкм.

За тією ж технологією отримано порошки в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ [264]. У результаті кристалізації гелів за температури 1200 °С утворюються кристалічні фази – $t\text{-ZrO}_2$, кристобаліт та муліт. Встановлено, що на фазоутворення переважно впливає не вид вихідних матеріалів, а спосіб одержання гелевих прекурсорів. Для зменшення зсідання гелю під час випалу запропоновано замінити водорозчинну сіль алюмінію повністю або частково тонкодисперсним металічним алюмінієм. Крім цього, для введення ZrO_2 доцільно використовувати цирконію оксинітрат. Синтезовані порошки слугують наповнювачами стоматологічних композиційних матеріалів.

Низка досліджень мінеральної складової кісної тканини свідчить про те, що карбонатгідроксиапатит є її основною мінеральною фазою. Тому науковці прагнуть синтезувати порошки, які були б ідентичними за хімічним і фазовим складом кісній тканині [265–267]. Гідроксиапатит (ГА) і неорганічні матеріали на його основі були метою великої кількості досліджень, як за кордоном, так і в Україні [268, 269]. Станом на сьогодні матеріали системи $\text{Na}_2\text{O--CaO--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ успішно застосовуються в хірургії, нейрохірургії [270–273], а стійка до стирання кераміка на основі алюмінію оксиду і цирконію оксиду – при створенні ендопротезів [274].

Авторами [275] розроблено технологічний режим синтезу нанорозмірних порошків ГА і ZrO_2 та отримано на їхній основі біоактивні композиційні матеріали. Вміст ГА в суміші становив 30, 50, 70 та 90 мас. %, а термічне оброблення здійснювалося за $1400\text{ }^\circ\text{C}$ упродовж 1–7 год.

У роботі [276] отримано кераміку з порошків кальцію фосфату, синтезованих з натрію пірофосфату $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ та водорозчинних солей кальцію (ацетату, хлориду, нітрату), які механічно перемішували у млині і спікали в інтервалі температур $500\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ із витримкою 6 год. Фазовий склад порошків після термооброблення залежить від температури випалювання і складу вихідних порошків. Випалені порошки містять в своєму складі $Ca_2P_2O_7$, $Na_2CaP_2O_7$, $NaCaPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$. Синтезована кераміка може бути рекомендована для отримання на її основі кісних імплантатів, носія лікарських препаратів.

У роботі [277] синтезовано порошки кальцію фосфату з додаванням від 5 до 15 % (за об'ємом) нанорозмірного $(SiO_2)_n$. Така модифікація порошку основного складу сприяє отриманню гомогенного продукту порошків $\beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2$ розміром до 200 нм. Слід відзначити, що введення аморфного SiO_2 сприяє інтенсифікації процесу дегідратації $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ та кристалізації основної фази.

В останні роки увагу науковців привертають магнітні оксиди заліза, які є перспективним матеріалів для відновлення кісної тканини, лікування ракових пухлин, детоксикації біологічних рідин, сепарації клітин, адресного постачання ліків на клітинному рівні тощо. Основними вимогами до магнітних матеріалів є біологічна сумісність і відповідні магнітні характеристики. За даними [278, 279] ефективним рішенням у створенні магнітних матеріалів є впровадження магнітних частинок у біоскло або біокераміку. Такі біоматеріали є перспективними для лікування ракових пухлин. Під час прикладення змінного магнітного поля феритові частинки генерують тепло, яке за температури $42\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$ знищує клітини пухлини, не впливаючи при цьому на здорові [278].

У роботі [280] приведені результати розроблення і досліджень магнітної біокераміки на основі гідроксиапатиту $Ca_5(PO_4)_3OH$ та частинок гексагонального барієвого або кальцієвого фериту типу М, який характеризується високою

біоактивністю і магнітними характеристиками, що дають змогу забезпечити гіпертермічне лікування онкологічних новоутворень. Показано, що отриманий біоматеріал складається з біосумісної матриці структури апатиту, в яку впроваджені мікрочастинки гексагонального фериту. При цьому магнітні параметри синтезованої кераміки значно вищі, ніж в аналогічній біосклокераміці, модифікованої оксидами заліза.

1.4. Висновки

Таким чином, на підставі огляду літератури можна зробити такі висновки:

1. Оксидні керамічні порошки (ОКП) є основою для виготовлення багатьох конструкційних та функціональних матеріалів, що застосовуються в електроніці, медицині, очищувальних установках, складовим компонентом у полімерних композитах. Властивості кінцевого продукту на їх основі значною мірою залежать від розмірів, структури, чистоти та властивостей вихідних порошків. Отримання порошків із заданими властивостями – важке завдання, яке потребує нетрадиційного підходу до вибору технології.

2. Синтез ОКП здійснюється за різними технологіями. Переважно їх отримують твердофазовим спіканням за високих температур. Детальний аналіз свідчить, що з технологічної та економічної точок зору найбільш практичний інтерес становить рідкофазова технологія, зокрема золь-гель метод, який дає змогу отримувати дисперсні однорідні порошки на молекулярному рівні із значно меншими енергозатратами. Крім цього, цей метод дає змогу контролювати перебіг процесу отримання порошків із різними властивостями за рахунок регулювання рН середовища, концентрації та температури.

3. Одним із ефективних напрямків радикального покращення експлуатаційних характеристик порошків, зокрема і виробів в цілому, є їх хімічне модифікування. Вибір способу модифікування в кожному конкретному випадку є складним питанням, не систематизований і на сьогодні логістично не вивчений. Серед найбільш ефективних методів хімічного модифікування слід вважати введення добавок іонів елементів у кристалічну ґратку порошків з утворенням

твердих розчинів, іонну імплантацію поверхні атомами металів та неметалів, адсорбційне модифікування.

4. Вивчення теоретичних основ процесу хімічного модифікування засвідчило, що цей процес є складним і залежить від багатьох чинників (складу порошку, агрегатного стану, дисперсності тощо).

5. Всі приведені способи модифікування мають характер окремих досліджень, в яких відсутня цілісна наукова проблема (вибір модифікуючого агенту, режимів синтезу) прогнозування властивостей кінцевого продукту.

6. Серед наповнювачів у полімерних композитах здебільшого слугує силікагель SiO_2 . Синтез і вплив силікатів, зокрема магнію силікату, не вивчався взагалі. Такі дослідження зможуть доповнити теоретичні погляди на композиційні матеріали, їхню структуру та розширення функцій.

Для вирішення потреб значної кількості галузей промисловості постає проблема синтезу оксидних керамічних порошоків із покращеними експлуатаційними характеристиками та виробів технічного призначення на їхній основі. Тому метою цієї роботи є розроблення фізико-хімічних основ і науково-технічного обґрунтування технології спрямованого хімічного модифікування оксидних керамічних порошоків технічного призначення.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі основні задачі:

- вибрати базові склади найбільш важливих промислових порошоків для вивчення ефективності дії модифікаторів;
- розробити алгоритм хімічного модифікування оксидних керамічних порошоків та обґрунтувати вибір способу і режимів модифікування порошоків залежно від агрегатного стану і призначення;
- встановити оптимальний режим синтезу порошоків за рідкофазовою технологією (температурно-часову залежність, вид прекурсорів та гелеутворюючого компоненту, аніонний склад вихідних солей);
- вивчити механізм модифікуючої дії добавок, ступінь впровадження, товщину модифікованого шару;

- експериментально дослідити структуру та фазовий склад порошків під час хімічного модифікування;
- встановити вплив хімічних модифікаторів на експлуатаційні властивості керамічних матеріалів;
- здійснити виробниче випробування модифікованих керамічних порошків та виробів на їхній основі, оцінити їхні техніко-економічні показники.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вихідні матеріали

Нанодисперсні модифіковані керамічні порошки систем MgO-SiO_2 , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ отримували з гелів, використовуючи такі реактиви:

етилсилікат 40 (ЕТС-40)	ГОСТ 26371-84
хлоридна кислота марки “ч”	ГОСТ 3118-77
цитратна кислота марки “харч.”	ГОСТ 3652-69
кремнефтористоводнева кислота марки “чда”	ГОСТ 2774-73
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки “чда”	ГОСТ 3757-75
MgF_2 марки “ч”	ГОСТ 7204-77
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “чда”	ГОСТ 4209-77
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки “чда”	ГОСТ 10829-78
MgSO_4 марки “чда”	ГОСТ 4523-67
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки “чда”	ГОСТ 4523-77
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ марки “ч”	ТУ 6-09-3677-74
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки “ч”	ГОСТ 4471-78
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “ч”	ТУ 6-09-4676-78
Nd_2O_3 марки “ч”	ТУ 48-4-496-88
Yb_2O_3 марки “ч”	
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки “ч”	ТУ 6-09-1646-77
вода дистильована	ГОСТ 6709-72

Нанокристалічний порошок фотокаталізатора титану(IV) оксиду, модифікованого Сульфуром, отримували із золів або пастоподібної суміші, використовуючи такі речовини:

Титану тетрабутилат (тетрабутоксититан) $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ марки “тех”	ТУ 6-09-2738-89
Бутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ марки “чда”	ГОСТ 6006-78
Етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ марки “тех”	ГОСТ 5964-82

Тіосечовина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ марки “чда”

ГОСТ 6344-73

Метатитанова кислота H_2TiO_3 марки “хч”

Нанодисперсний порошок магнію гідросилікату, модифікований полівінілпіролідом отримували з таких речовин:

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “чда”

ГОСТ 4209-77

SiO_2 марки “ч”

ГОСТ 9428-73

NaOH марки “ч”

ГОСТ 2263-79

Полівінілпіролідон (ПВП)

ТУ 64-9-03-86

2.2. Методика приготування гідролізатів, золів, гелів

2.2.1. Методика приготування гідролізату ЕТС-40

Для отримання чистих оксигенвмісних порошоків етилсилікат ЕТС-40 попередньо повільно гідролізували в присутності хлоридної кислоти при співвідношенні компонентів $n\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \geq 3$ [281–283]. Слід зазначити, що температура вихідних компонентів значною мірою впливає на екзотермічний процес гідролізу етилсилікату та може ініціювати процес конденсації на початку реакції гідролізу, що призведе до швидкої коагуляції та розшарування гідролізату [282]. Тому згідно даних [281] вихідні компоненти охолоджували до температури 5–10 °С. Завдяки цьому екзотермічний ефект гідролізу знижується, що дає змогу здійснити повний перебіг реакції. Схему гідролізу ЕТС-40 наведено на рис. 2.1.

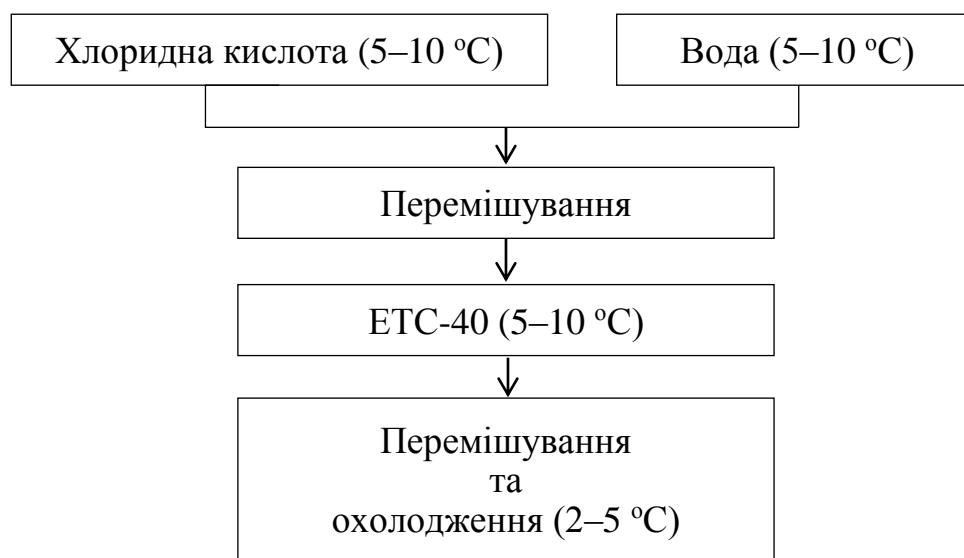


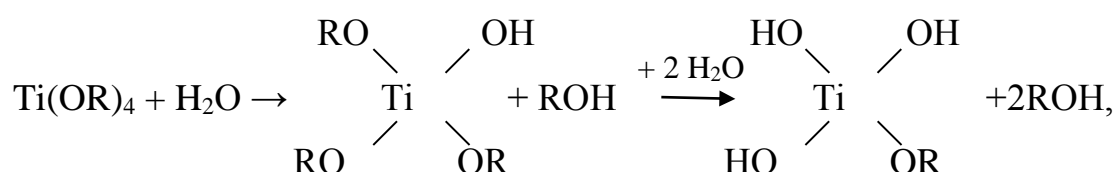
Рис. 2.1. Схеми гідролізу ЕТС-40

Експериментально встановлено, що для проведення гідролізу 100 мл ЕТС-40 необхідно 21,3 мл води та 0,32 мл НСІ.

2.2.2. Приготування гідролізату титану тетрабутилату

Згідно з [284, 285] як стабілізатори гідролізату титану тетрабутилату (ТБТ) використовують етанол (ТБТ : етанол = 1 : 3,67) або бутанол (ТБТ : бутанол = 1 : 2).

Отримання гідролізатів ТБТ та їхня стабілізація базуються на реакціях:



де R – C₄H₉– або C₂H₅–.

Розраховано, що для гідролізу 1 г ТБТ потрібно 0,16 г води і 4,61 мл етанолу або 1,98 мл бутанолу.

2.2.3. Приготування розчину тіосечовини

Тіосечовину розчиняли у воді, етанолі та бутанолі.

Розчинність тіосечовини у воді становить (%(мас.)): 4,7 (0,2 °С), 9,3 (12,3 °С), 13,2 (22,7 °С), 40,5 (60,2 °С), 66,7 (97 °С). Розчинність тіосечовини в 100 г етанолу – 4,0 (25 °С). Дані щодо розчинності тіосечовини у бутанолі відсутні, тому визначались експериментально.

2.2.4. Приготування рідкого скла

Для досліджень готували натрієве рідке скло концентрацією 1 моль/л з модулем 1,5–3 шляхом розчинення аморфного кремнезему в нагрітому розчині натрію гідроксиду. Охолоджене рідке скло фільтрувалось.

2.2.5. Методика отримання титановмісних золів

Для отримання титановмісних золів сировиною для введення TiO_2 слугував гідролізований в етанолі або бутанолі ТБТ, іони Сульфуру вводили через тіосечовину. Для попередження злипання колоїдних частинок золі обробляли ультразвуком за допомогою приладу УЗДН-А.

2.2.6. Методика приготування гелів

Для отримання гелів системи $MgO-SiO_2$ сировиною для введення SiO_2 слугував гідролізований в кислому середовищі етилсилікат ЕТС-40; MgO вводили солями $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $MgSO_4$ та $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Схему отримання гелів для синтезу порошку форстериту складу Mg_2SiO_4 за золь-гель методом наведено на рис. 2.2.

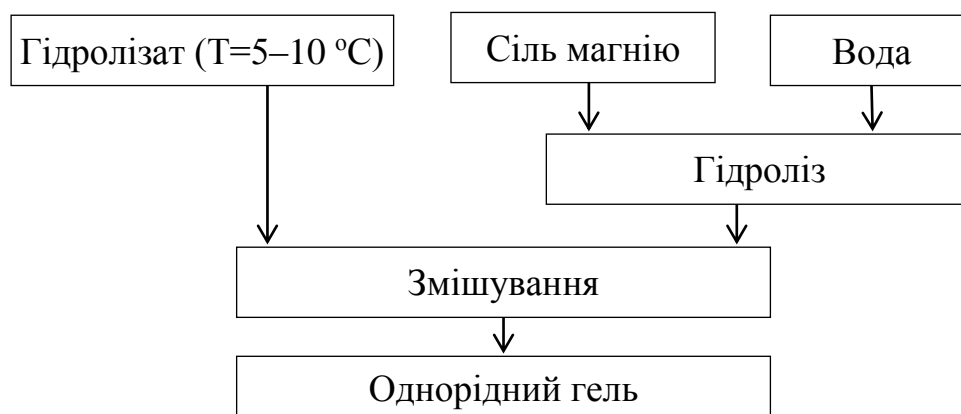


Рис. 2.2. Схема отримання гелів золь-гель методом у системі $MgO-SiO_2$

Для отримання гелів систем $MgO-Al_2O_3$ та $Y_2O_3-Al_2O_3$ використовували солі $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ та $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ відповідно. Згідно з [286–288] як гелеутворюючий компонент для отримання гелю в цих системах використовували цитратну кислоту. Кількість останньої підбирали, враховуючи рекомендації [286].

Схему отримання гелів для синтезу порошків шпінелі складу $MgAl_2O_4$ та ітрієвоалюмінієвого гранату складу $Y_3Al_5O_{12}$ за цитратним золь-гель методом наведено на рис. 2.3.

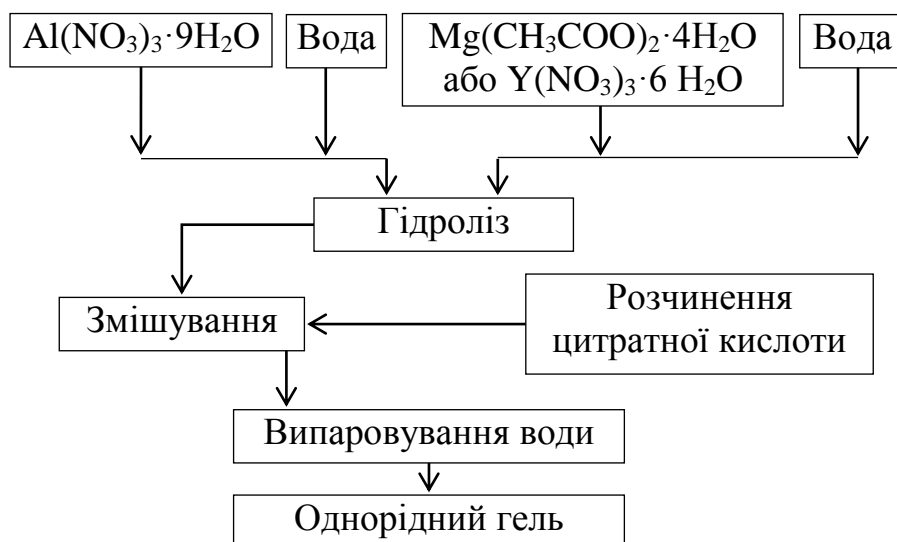


Рис. 2.3. Схема отримання гелів цитратним золь-гель методом у системах $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

2.3. Методи досліджень

2.3.1. Фізико-хімічні властивості розчинів (золів)

pH. Визначення pH проводилось за допомогою лабораторного рН-метра рН-150 МИ, обладнаного комбінованим електродом ЭСК-10603. Похибка вимірювань становила $\pm 0,1$.

В'язкість. В'язкість колоїдних розчинів вимірювали за допомогою капілярного скляного віскозиметра ВПЖ-2. Дослідження проводили за температури $(20 \pm 0,1)$ °С. Перед кожним дослідом віскозиметр, заповнений робочим розчином, термостатувався не менше 15 хв.

В'язкість визначали як середнє арифметичне із результатів трьох визначень.

Кінематичну в'язкість ν розчинів розраховували за формулою:

$$\nu = K \cdot \tau, \text{ м}^2/\text{с} \quad (2.1)$$

де K – стала віскозиметра, $\text{м}^2/\text{с}^2$; τ – час витікання рідини, с.

Похибка вимірювання становила $\pm 0,05$ Па·с.

2.3.2. Фізико-хімічні властивості золів та продуктів їхнього термооброблення

Істинну густину золів визначали пікнометричним методом. Похибка вимірювань становила $\pm 0,0005$ г/см³.

Розмір колоїдних частинок (КЧ). Для визначення розміру КЧ використано емпіричні рівняння згідно з [289]. Оптичну густину золю, яка потрібна для обчислення розміру КЧ, визначали за допомогою приладу ЛМФ-72М з використанням 2 світлових фільтрів (синій – 420 нм, жовтий – 620 нм).

Площу питомої поверхні синтезованих порошків вимірювали методом Брюнауера-Еммета-Теллера шляхом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші за температури 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованих газів хроматограф ХЛ-4. Похибка вимірів не перевищувала 6 %. Для більш точного її визначення використовували аналізатор питомої поверхні Gemini 2360 (Micromeritics).

Методика гравіметричних вимірювань порошку магнію гідросилікату. Висушений в сушарці осад охолоджували в ексікаторі, наповненому CaCl₂, упродовж 1,5–2 год. Після доведення температури осаду до кімнатної визначали його масу, використовуючи вагу Radwag XAS 220/C.

2.3.3. Структурні дослідження гелів та порошків

Диференційно-термічний аналіз. Диференційно-термічний аналіз гелів виконували за допомогою дериватографа Q – 1500 системи Paulik, Paulik, Erdey у середовищі повітря зі швидкістю піднімання температури 10 °С/хв. Як еталон використовували випалений глинозем марки “чда”.

Інфрачервона спектроскопія. Інфрачервоні спектри досліджуваних порошків отримували на спектрофотометрі Specord M-80 у діапазоні 3800–300 см⁻¹. Для досліджень порошки готували у вигляді суміші аналізованого матеріалу та вазелінового масла, яку ставили між пластинами з KRS-5 (Tl₂BrI).

Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи. РФА та РСА порошків здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН – 3М при CuK_α-випромінюванні

з рентгенівською трубкою БСВ–28 за напруги 30 кВ і анодного струму 20 мА. Отриманий порошок ставили в стандартну кювету, яка встановлювалась на гоніометричний пристрій ГУР–8, забезпечений приставкою ГП–13 для зняття полікристалічних речовин з обертанням у власній площині зі стандартною швидкістю. Гоніометр забезпечував обертання лічильника зі швидкістю 4 град/хв. Запис рентгенограм виконувався в інтервалі кутів 2θ , рівному 10–120 ° із кроком сканування 0,02 °. Час сканування в кожній точці – 6 сек, транспортна швидкість детектора між точками 4 °/хв. Ідентифікацію кристалічних фаз проводили порівнянням міжплощинних відстаней та інтенсивностей максимумів дифрактограм зразка з даними картотеки ASTM [290] та інших джерел [291, 292], а також порівнянням експериментальних дифрактограм із еталонними з бази Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD) PDF-2. Відносний вміст кристалічних фаз у досліджуваних зразках визначався повнопрофільним методом Рітвельда, використовуючи комплекс програм структурного аналізу WinCSD.

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія. Дослідження складу поверхні зразків проводили методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на спектрометрі XSAM-800 Kratos. Розрідження в камері приладу становило $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. Фотоелектрони збуджувалися MgK_{α} -випромінюванням ($h_{\gamma} = 1253,6$ еВ). Потужність рентгенівської трубки: 15 кВ, 20 мА. Кінетична енергія електронів аналізувалася півсферичним електростатичним аналізатором. Дозвіл спектрометра 1 еВ, точність визначення енергії зв'язку – 0,3 еВ. Порошок запресовували в металічний індій.

Склад поверхні зразка визначали за відношенням площ ліній C1s, O1s, Ti2p, S2p – основних оболонок із врахуванням коефіцієнтів чутливості. Товщина аналізованого шару ~ 5 нм.

Мікроскопічні дослідження. Мікроскопічний аналіз продуктів термооброблення проводили за допомогою мікроскопа EVO-40XPS фірми CARL ZEISS із системою мікроаналізу INCA ENERGY 350, а також просвічуючого електронного мікроскопа JEM-100CX фірми TOKIO BOEKI, призначеного для прямого дослідження тонкої структури внутрішніх границь розділу структурної та

хімічної неоднорідності та електроннографічного аналізу широкого класу матеріалів. Перед проведенням аналізу на просвічуючому електронному мікроскопі мікронаважку порошку попередньо поміщали в пробірку з диспергуючою речовиною (ацетоном), куди опускали ультразвуковий міксер. Краплю суміші переносили на мідну сітку з вуглецевою плівкою, прозорою для електронів.

2.4. Приготування керамічних зразків

Термічне оброблення ксерогелів здійснювали в муфельній печі в окисному середовищі зі швидкістю $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ із автоматичним регулюванням температури з точністю $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пресування порошків здійснювали на пресі Р-125 під тиском 30, 60 і 80 МПа у вигляді дисків діаметром 16 мм і товщиною 2 мм. Пластифікатором прес-порошків слугував 10%-й водний розчин полівінілового спирту в кількості 6 % (мас.)

Спикання зразків проводили в силітовій печі опору з карбід-кремнієвими нагрівачами в корундових тиглях за температури 1200–1450 $^{\circ}\text{C}$ в окисному середовищі.

2.5. Отримання та випробування модифікованих термопластичних композитів

2.5.1. Методика отримання композитів

Сипучі компоненти попередньо змішували у потрібному співвідношенні в змішувачі барабанного типу (опудрення гранульованого термопласту ПВП-силікатним наповнювачем) упродовж 15–20 хв. Після цього механічну суміш сушили 2,0–3,0 год у повітряній вакуум-сушарці типу 2В-131 за температури 80–90 $^{\circ}\text{C}$ (залишковий тиск – 2,5 кПа).

Термопластичні поліпропіленсилікатні композити готували в лабораторному екструдері Cellier з наступним витисканням, охолодженням матеріалу у вигляді прутка та подрібненням. Температура зон екструдера для полімеркомпозиційного

матеріалу становила 483–488, 498–503, 513–518 К, час пластикації 30–35 с. Отриманий екструдат подрібнювали на дробарці зубчатого типу.

Перед формуванням виробів отриманий гранулят сушили. Виготовлення стандартних зразків із гранульованого матеріалу для проведення випробувань проводили методом лиття під тиском на литтєвій машині марки KUASY 25-32/2. Температура зон матеріального циліндру литтєвої машини 483–488, 498–503, 513–518 К, час пластикації 30–35 с.

2.5.2. Методика випробувань композитів

Фізико-механічні показники виробів з ПКМ (границю міцності при розриві, границю текучості при розтягу, відносне видовження при розриві) визначали за ГОСТ 11262-80. Показники знімали на розривній машині TIRA Test 2200 [293, 294].

Методика визначення ступеня кристалічності та розмірів кристалітів. Ступінь кристалічності, а також середні розміри кристалітів і відстані між кристалітам досліджуваних ПКМ визначали, використовуючи метод рентгенівського аналізу дифракції. Рентгеноструктурні дослідження проводили на дифрактометрі SEIFERT типу XRD 3003 T-T. Використовували фільтрувальні опромінювальні лампи з мідним анодом (довжина опромінювального світла $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418$ нм). Параметри роботи лампи: $U = 40$ кВ, $I = 30$ мА. Дослідження проводилися в області кутів 2θ від 6 до 28°, тривалість вимірювального кроку становила 0,1°, час вимірювання імпульсів 8 с.

Результати досліджень обробляли в програмному середовищі WAXSFIT, за допомогою якого проведена апроксимація експериментальної кривої дифракції, яка відповідає зміні інтенсивності розсіювання рентгенівських променів (імп./с), залежно від кута дифракції 2θ ,°. Апроксимацію проводили з використанням методу згладжування Савіцького-Голея та функції Pearson VII. Застосування цього програмного забезпечення дозволило визначити положення кристалічних піків, а також оптимізувати процес розкладання дифракційної кривої на складові, використовуючи метод Розенброка.

У програмі обчислення значень ступеня кристалічності S_k здійснене за Вундерліхом:

$$S = \frac{I_k}{I_k + k \cdot I_a} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

де I_k та I_a – поле під рефлексом, яке відноситься до кристалічної та аморфної фази відповідно; k – коефіцієнт пропорційності, який враховує явище поляризації і ефекту Лоренца (коефіцієнт Томпсона-Лоренца), температурні зміни та різниці густини рентгенівської аморфної фази (з бази програми).

У той же час, середні розміри кристалітів для рефлексів відокремлених від кристалічної фази в прямому напрямку до даного типу пластмас (h , k , l з використанням рівняння Шеррера обчислювали згідно формули:

$$L_{hkl} = \frac{k \cdot l}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}, \quad (2.3)$$

де k – стала Шеррера, яка рівна від 0,9 до 1,0; λ – довжина хвилі поглинутого випромінювання, 0,15418 нм; θ – кут прогину, рад; β – ширина дифракційної хвилі в половині її висоти, рад.

Термомеханічний аналіз зразків полімерів. Термомеханічні криві знімали на консистометрі Хепплера за допомогою визначення деформації зразка у вигляді таблетки товщиною 4 мм зі зміною температури при дії на шток площею 23,7 мм² навантаження 5,0 кг. Початкова температура досліджень 293 К. Наступні виміри деформованості проводили через кожні 0,1–0,5 °С. Швидкість нагрівання близько 0,5 °/хв. Деформовність зразків ε визначали за формулою:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{h} \cdot 100\% = \frac{l - l_0}{h} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

де l_0 – покази індикатора без навантаження; l – покази індикатора після 10 с витримки під навантаженням; h – висота таблетки.

Поверхневу твердість зразків за конічною точкою текучості визначали на консистометрі Хепплера за 293 К, вдавлюючи в зразок полімеру стальний конус з кутом загострення 58° 08' під вантажем 5,0 кг упродовж 60 с. Конічну точку текучості (поверхневу твердість F) (Н/м²) обчислювали за формулою:

$$F = \frac{4 \cdot G}{\pi \cdot S^2}, \quad (2.5)$$

де G – навантаження, Н; S – глибина проникнення, мм.

Визначення усадки зразків та анізотропії усадки. Розрахункову усадку визначали порівнюючи за 293 К розмір відформованого зразка-лопатки з розмірами форми згідно ГОСТ 18616-80. Зразки випробовувалися не раніше, ніж через 16 год з моменту їх виготовлення. Випробування проводили не менш, ніж на п'яти зразках, які були отримані послідовно формуванням в одному гнізді форми. Розміри зразків вимірювали штангенциркулем з точністю до 0,01 мм.

Розрахункову усадку обчислювали за формулою:

$$y = \frac{l_{\phi} - l_e}{l_{\phi}} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

де l_{ϕ} і l_e – розмір формуючої порожнини і виробу за 293 К відповідно.

Анізотропію усадки визначали за формулою:

$$a_y = \frac{y_{\parallel}}{y_{\perp}} \cdot 100\%, \quad (2.7)$$

де y_{\parallel} – усадка вздовж напрямку течії; y_{\perp} – усадка в напрямку, перпендикулярному течії.

2.6. Визначення світлопоглинання порошку S-TiO₂

Спектри поглинання та відбивання. УФ область видимого світла знімали на діодноматричному однопроменевому спектрофотометрі М400 (джерело світла – вольфрамо-галогенова лампа). Зразки порошку ставили у кювету ($d = 1$ мм) з розчином етанолу та інтенсивно перемішували. Для порівняння здійснювали дослід для розчину етанолу без зразків порошку.

2.7. Фотокаталітичні властивості синтезованих порошків S-TiO₂

Фотокаталітичні властивості синтезованих порошків оцінювали під час деградації органічних барвників та газофазного окиснення летких органічних сполук.

Фотокаталітична активність зразків гелів, що містили наночастинки порошку S-TiO₂, досліджувалась під час реакції розкладання органічних барвників родаміну Б і метиленового синього. Активація процесу проводилась за допомогою потужних світлодіодів із смугами випромінювання у видимому діапазоні спектру ($\lambda = 455$ і 525 нм) (рис. 2.4).

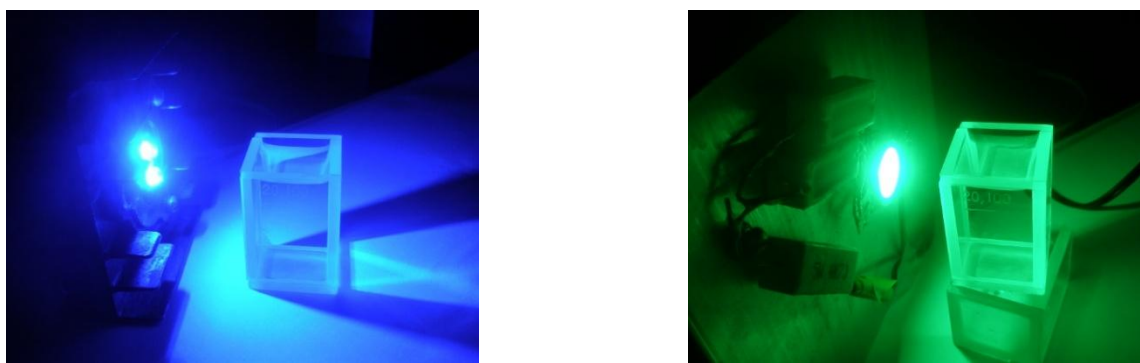


Рис. 2.4. Активація наночастинок за допомогою потужних світлодіодів

Вивчення кінетичних закономірностей реакції газофазного окиснення етанолу проводили у термостатованих скляних реакторах об'ємом 130 мл. У реактор вливали 2 мл етанолу із наважкою S-TiO₂ (0,05 г). Опромінення реакторів здійснювали світлом ртутної лампи ДРШ~1000 з $\lambda = 310\text{--}390$ нм (УФС-2), інтенсивність світла становила $1,2 \cdot 10^{-5}$ Ейнштейн/хв, а також світлом ртутної лампи ДРШ~1000 з $\lambda \geq 420\text{--}440$ нм (ЖС-12). Температура реакційної суміші становила ~ 20 °С. Кількість етанолу, що залишалася в реакторі, та кількість ацетальдегіду, що утворювався в реакторі під час опромінення зразків, визначали хроматографічно.

2.8. Хроматографічний аналіз газів

Із метою якісного і кількісного аналізу газів, які утворюються внаслідок фотокаталітичних реакцій окиснення та відновлення, проводили газо-адсорбційну хроматографію. Для визначення концентрації водню використовували хроматограф ЛХМ-8МД з детектором по теплопровідності. Газ, що аналізувався, дозатором вводили у потік газу-носія (аргону). Для визначення концентрації

етанолу та ацетальдегіду використовували хроматограф Хром-5 з колонкою заповненою SEPARON-SDA08. Чутливий елемент – полум'яно-йонізаційний детектор. Газ, що аналізувався, дозатором вводили у потік газу-носія (аргону).

2.9. Визначення властивостей керамічних зразків

Фізико-механічні властивості керамічних зразків визначали згідно стандартних методик, які використовуються для дослідження кераміки.

Істинна густина (г/см^3) та **водопоглинання** (%) керамічних зразків визначались згідно ГОСТ 24409-80 “Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний”.

Діелектрична проникність, питомий об'ємний опір, $\text{tg } \delta$. Вимірювання діелектричної проникності, питомого об'ємного опору та тангенса кута діелектричних втрат здійснювались на приладі Е-8-43 за $f = 1$ МГц та кімнатної температури

Імпедансні виміри (кінетичні параметри електронно-діркового транспорту) виконувались у діапазоні частот 2 Гц – 1 МГц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голландія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу Z аналізувалися графоаналітичним методом із використанням програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Для проведення цих вимірювань на керамічні зразки напилювали індій за допомогою вакуумного напилювача ВУП-4. Діаметр контакту – 8,50 мм, товщина – 0,3 мкм.

Імпеданс-спектроскопія передбачає визначення параметрів досліджуваної системи шляхом теоретичного аналізу побудованого в комплексній площині годографа (векторної діаграми) однієї з діелектричних функцій, найчастіше повного імпедансу Z . Із цією метою вибирають еквівалентну електричну схему (схему заміщення), імпеданс якої в усьому частотному діапазоні досліджень максимально відповідає імпедансові об'єкту, що вивчається. Параметри цієї схеми уточнюються за допомогою методу найменших квадратів. Після закінчення ітераційного процесу підбору параметрів отримується завершена модель, що

дозволяє розглядати досліджувану систему як сукупність дискретних елементів, певним чином з'єднаних між собою. В подальшому ця модель використовується для якісного та кількісного опису процесів електричного транспорту, що протікають у системі.

Спектрально-люмінесцентні властивості. Дослідження спектрів збудження, свічення та кінетики загасання зразків форстеритової та шпінелевої кераміки, модифікованої іонами Cr^{3+} , проводились за допомогою люмінесцентного наносекундного спектрометра NT 342/3/C/UVE із Nd:YAG лазерною системою NT342/UV при використанні програмного забезпечення в середовищі Lab VIEW.

2.10. Методика обробки результатів досліджень

Розмір частинок порошків. Уточнення параметрів кристалічних структур проводилося повнопрофільним методом Рітвельда. Розміри частинок оцінювали за формулою 2.3.

Аналіз складу твердого розчину. Тип твердого розчину визначали, використовуючи рентгеноструктурний аналіз. Визначення основане на порівнянні числа частинок (атомів, молекул), які припадають на елементарну комірку чистого розчинника (матриці) й твердого розчину. У випадку, якщо кількість частинок у елементарній комірці розчинника і твердого розчину не змінюється, можна вважати, що утворюється твердий розчин заміщення; якщо число частинок у елементарній комірці твердого розчину більша, ніж у розчиннику, – утворюється твердий розчин впровадження.

Для розрахунку числа частинок рентгенівським методом визначали прецизійні значення параметрів елементарної комірки розчинника й твердого розчину, а також густини цих речовин пікнометричним методом. На основі цих результатів число частинок N , які приходяться на елементарну комірку, підраховували за формулою:

$$N = \frac{\rho V}{m_{cp}}, \quad (2.8)$$

де ρ – густина, кг/м³; V – об’єм елементарної комірки, м³, визначений за результатами прецизійної зміни її параметрів; m_{cp} – середня маса частинки в елементарній комірці, яку можна знайти за формулою:

$$m_{cp} = \sum C_i M_r m_p = \frac{100 m_p}{\sum p_i / M_r}, \quad (2.9)$$

де C_i – атомна (молекулярна) частка компонента i з атомною (молекулярною) масою M_r ; p_i – вміст компонента i , %; m_p – маса протона ($1,66 \cdot 10^{-27}$ кг).

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ІЗОМОРФІЗМУ В ОКСИДНИХ ПОРОШКАХ

3.1. Обґрунтування вибору систем та складів керамічних порошків електротехнічного призначення

Основою для отримання оксидних керамічних порошків електротехнічного призначення було обрано системи MgO-SiO_2 та $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. У цих системах утворюється низка мінералів, що характеризуються високими жаростійкістю, термостійкістю, корозійною стійкістю та електрофізичними властивостями.

Серед цих мінералів основними є форстерит Mg_2SiO_4 та алюмомагнезіальна шпінель MgAl_2O_4 . За поширеністю в технічних мінеральних продуктах вони відносяться до одних із найважливіших штучних мінералів. Зокрема, форстерит використовують для отримання електро- та радіокераміки, для виробництва люмінофорів, високоякісних ізоляторів, корпусів і оболонок електропроменевих трубок, у медицині для виготовлення керамічних імплантатів [295, 296].

Алюмомагнезіальна шпінель використовується для отримання електротехнічної кераміки, керамічних фарб, захисних чохлах термодар, тиглів для плавлення металів, деталей оптичної арматури, оболонок високотемпературних джерел світла, пристроїв для пропускання ІЧ-випромінювання [297, 298].

Для отримання порошків вказаних мінералів за основу взято їхні стехіометричні склади із вмістом (%(мас.)) для:

- форстериту SiO_2 – 42,7; MgO – 57,3;
- алюмомагнезіальної шпінелі MgO – 28,3; Al_2O_3 – 71,7.

Україна має всі потенційні можливості для створення наукових засад та основ технології виготовлення нанокристалічних матеріалів для оптоелектроніки. Саме вирішенню цієї задачі присвячені розробки технології та дослідження властивостей нанокристалічних порошкових композицій на основі

ітрієвоалюмінієвого гранату ($Y_3Al_5O_{12}$, ІАГ) із подальшим його модифікуванням іонами рідкісноземельних металів.

Матеріали на основі ітрієвоалюмінієвого гранату характеризуються високим показником світлопропускання у видимій області спектра. Така кераміка може замінити скло в приладах та пристроях, які працюють у нічному режимі, за високих температур та агресивному середовищі [130].

Світлопропускання, практично безпориста структура, можливість отримання виробів із високочистою поверхнею внаслідок відсутності скловидних фаз сприяє тому, що області використання прозорих матеріалів значно розширюються. Додаткове модифікування гранату дає змогу використовувати їх як робоче тіло (основу) твердотілого лазера [299].

Для отримання порошку ітрієвоалюмінієвого складу за основу взято його стехіометричний склад $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ із вмістом (%(мас.)): Y_2O_3 – 57,3; Al_2O_3 – 42,7.

3.2. Вибір прекурсорів і сольових компонентів для приготування колоїдних розчинів

Для отримання продуктів, до складу яких входить SiO_2 , використовують прекурсори (речовини, завдяки яким у водно-спиртових розчинах утворюються золі) – тетраетоксисилан (ТЕОС), промислові етилсилікати ЕТС-32 і ЕТС-40, а також водні розчини лужних силікатів [281–283]. Для отримання чистих оксигенвмісних порошоків доцільно використовувати ЕТС-40, попередньо гідролізований великою кількістю води за стехіометричного співвідношення $nH_2O/C_2H_5O \geq 3$ [282].

У випадку відсутності у складі мінералів SiO_2 “фізичний гель” можна отримати, використовуючи одну із сполук: полівініловий спирт, метилцелюлозу, поліакриламід, крохмаль, желатин, поліакрилову чи цитратну кислоти [300–302]. У цих роботах для желатинізації водних розчинів систем $MgO-Al_2O_3$ та $Y_2O_3-Al_2O_3$ використано цитратну кислоту $C_6H_8O_7$, розклад якої відбувається під час нагрівання до температур вище 175 °С. Такий метод є простим та екологічно

безпечним, оскільки вказані компоненти розкладаються під час нагрівання на вуглекислий газ та воду.

Для отримання однорідних золів складу $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ як магнійвмісний компонент використовували кристалогідрати сполук магнію – хлорид $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ацетат $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, сульфат $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а також безводний сульфат MgSO_4 . Вибір солей зумовлений їхньою високою розчинністю та низькою температурою розкладання (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Фізико-хімічні властивості солей

Сіль	Молярна маса, г/моль	Розчинність у воді, г/100 г (за 20 °С) [303]	Температура топлення, °С
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	214,5	133 ^(15 °С)	80
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246,5	107	150 (-6H ₂ O); 200 (-7H ₂ O)
$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203,3	306	120 (-6H ₂ O)
MgSO_4	120,4	33,7	1127 – розклад
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,1	241 ^(25 °С)	73,5
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	383,0	134,7 ^(22,5 °С)	100 (-3H ₂ O); 150 (-6H ₂ O)

Для отримання однорідних золів складу $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ використовували водорозчинні солі відповідних компонентів $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Завдяки використанню цих солей кристалізація шпінелі відбувається за низьких температур 690–730 °С [304].

Для отримання однорідних золів складу $3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ використовували кристалогідрати алюмінію нітрату $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та ітрію нітрату $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

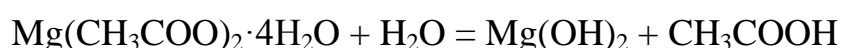
3.3. Дослідження властивостей розчинів під час золь-гель переходу в системі MgO–SiO₂

Гелеутворення – складний фізико-хімічний процес, під час якого однорідний розчин у стані золю поступово переходить у гель. Під час цього процесу змінюються властивості, зокрема, в'язкість, рН, світлопропускання, електропровідність. Швидкість гелеутворення розчинів залежить від складу, концентрації компонентів, температури, часу [305].

Із метою вивчення властивостей приготованих розчинів під час золь-гель переходу проводилось визначення їх в'язкості та рН середовища. Процес переходу золю в гель відбувався за кімнатної температури.

Згадані вище магнійвмісні солі розчиняли в дистильованій воді за кімнатної температури. Для вивчення впливу концентрації компонентів готувались 3 серії розчинів. Концентрація (моль·л⁻¹) першої серії розчинів усіх солей становила 1, другої – 0,7, а третьої – 0,5.

Після повного розчинення солей через 15 хв вимірювали рН розчинів. Як видно з табл. 3.2, рН всіх розчинів знаходиться у слабокислій і нейтральній областях і становить 5,87–7,65. Значення рН розчину магнію ацетату зсувається в область лужних значень і становить 8,60. Це стає зрозумілим, якщо врахувати, що сіль Mg(CH₃COO)₂·4H₂O гідролізує за реакцією



із підвищенням лужності розчину.

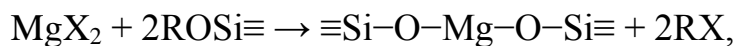
Таблиця 3.2

Величина рН колоїдних розчинів ($c_m = 1$ моль·л⁻¹) системи Mg²⁺–SiO₃²⁻–H₂O

Вихідна сіль	рН розчину солі	
	водного	при додаванні ЕТС-40
Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	8,60	6,78
MgSO ₄ ·7H ₂ O	6,50	3,92
MgCl ₂ ·6H ₂ O	7,65	2,67
MgSO ₄	5,87	3,90

Розчини (золі) готували змішуванням компонентів у потрібному співвідношенні за схемою (рис. 2.2). Після перемішування золів повторно вимірювали рН, значення яких у всіх випадках різко зменшується (табл. 3.2). Враховуючи те, що рН гідролізованого ЕТС-40 рівний ~ 2 , таке зменшення є цілком закономірним.

Слід зазначити, що вже через 10 хв однофазні стабільні золі на основі магнію ацетату незворотно переходять в однорідні гелі. Виміряти вихідну в'язкість цих золів практично неможливо. Це можна пояснити тим, що на відміну від магнію хлориду й сульфату, магнію ацетат значно легше вступає в реакцію гетерофункціональної конденсації, яка протікає за схемою:



де R–H – алкіл; X – аніон кислоти (у цьому разі X – OCOCH_3).

За умови використання магнію ацетату утворюються термодинамічно стійкіші полімагнійсилоксанові структури [281, 306].

Золь на основі $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ має вихідне значення в'язкості 5,75 Па·с, а тривалість гелеутворення становить 1 добу.

Стійкішим до гелеутворення є розчин на основі безводного MgSO_4 . У початковий момент часу його в'язкість становила 4,65 Па·с, через добу – 6,40 Па·с, а вже через 3 доби золь переходить у гель.

Найбільша тривалість “життя” золю на основі $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Як видно із рис. 3.1 (крива 3), його в'язкість на першу добу після приготування розчину змінюється незначно, в наступні дві доби спостерігається різкий її приріст, а на четверту добу вона стрімко збільшується. Загальна тривалість гелеутворення становить 6 діб [307].

Отримані графічні залежності дають підставу стверджувати, що властивості золів змінюються з часом без чітких закономірностей. Крім того, вони дають важливу інформацію про вплив концентрації розчину на тривалість гелеутворення. Як видно із табл. 3.3 і рис. 3.1, тривалість гелеутворення зі зменшенням концентрації збільшується. Так для розчину на основі $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ за умови зміни концентрації від 1 до 0,5 моль·л⁻¹ тривалість гелеутворення

збільшується майже у 2,5 рази.

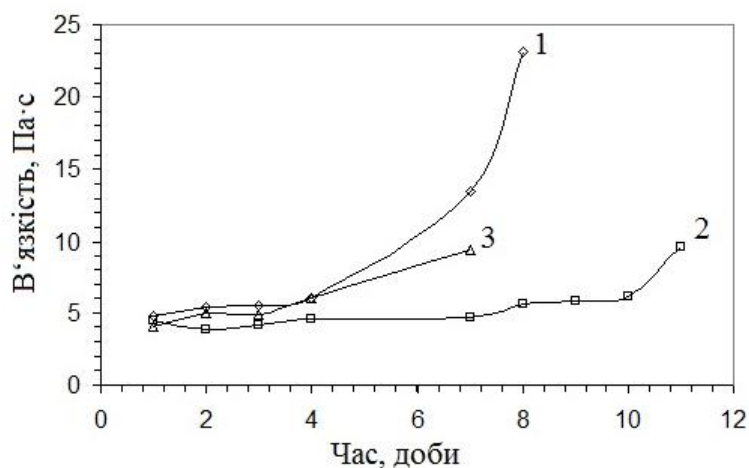


Рис. 3.1. Залежність в'язкості колоїдних розчинів від складу та часу витримування:

1 – MgSO_4 ($c = 0,7$ моль·л⁻¹); 2 – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($c = 0,7$ моль·л⁻¹);

3 – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($c = 1$ моль·л⁻¹)

Таблиця 3.3

Тривалість гелеутворення $\tau_{\text{гел}}$ колоїдних розчинів

Магнійвмісний компонент	c , моль·л ⁻¹	$\tau_{\text{гел}}$, доби
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1	10 хв
	0,7	45 хв
	0,5	65 хв
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1	1
	0,7	6
	0,5	8
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	6
	0,7	11
	0,5	14
MgSO_4	1	3
	0,7	8
	0,5	12

Отже, на підставі отриманих результатів можна стверджувати, що вид вихідної сполуки магнію суттєво впливає на тривалість гелеутворення, повноту і хід реакції. Крім того, встановлено, що тривалість утворення гелей значною мірою залежить від концентрації вихідних розчинів.

3.4. Розробка оптимальних технологічних параметрів процесу мінералоутворення форстериту, шпінелі та гранату

3.4.1. Особливості форстеритоутворення в ксерогелях

За рекомендаціями [283] для стабілізації реологічних властивостей гелі системи MgO-SiO_2 витримували за кімнатної температури 2–3 доби та сушили за $(115 \pm 1)^\circ\text{C}$ упродовж 35–40 год.

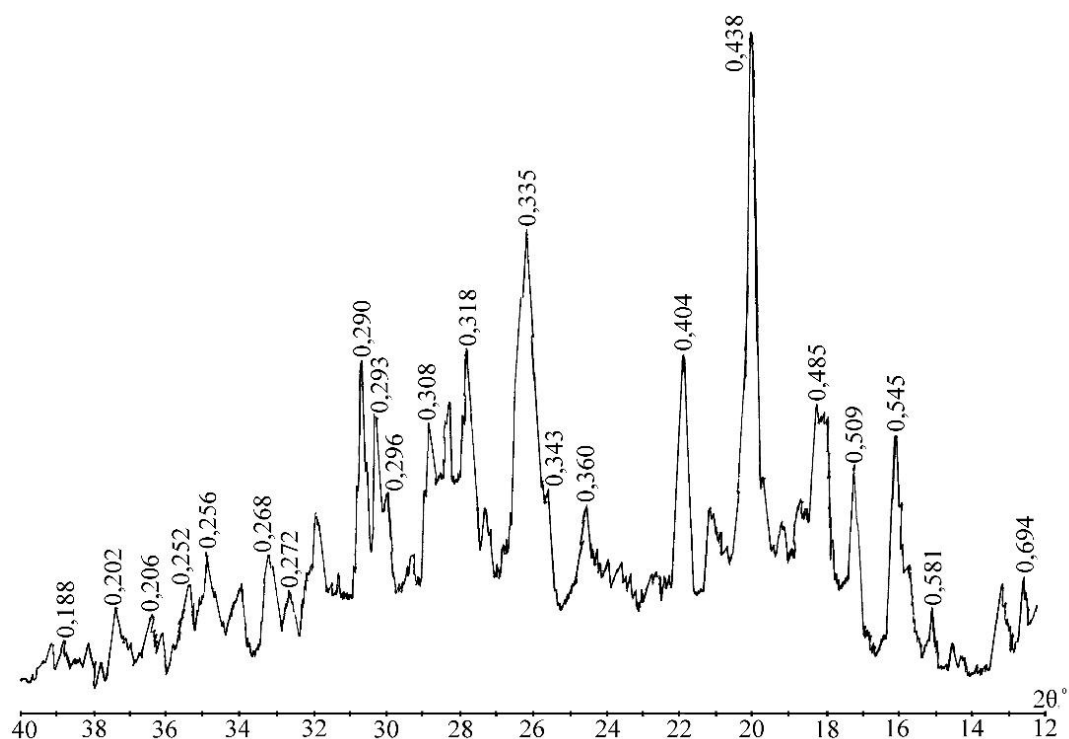
Рентгенофазовий аналіз порошоків висушених гелів (ксерогелів), отриманих на основі вищеприведених солей, засвідчив, що під час сушіння вони кристалізуються.

Порошок, отриманий на основі $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (рис. 3.2, а) містить силікати і сульфати магнію, а саме MgSiO_3 ($d/n=0,252; 0,256; 0,272; 0,290; 0,293; 0,318$ нм), $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d/n=0,268; 0,292; 0,404; 0,438; 0,510$ нм) та $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($d/n=0,229; 0,268; 0,485; 0,545$ нм). Виняток становить порошок, отриманий на основі $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який є рентгеноаморфним, що підтверджується відсутністю чітких максимумів на дифрактограмі, окрім двох “гало” в області $2\theta^\circ = 10$ і 24° (рис. 3.2, б). Враховуючи це, а також мінімальний час гелеутворення, для подальших досліджень вибрано ксерогелі на основі кристалогідрату магнію ацетату [308].

Автори робіт [306, 309] припускають, що взаємодія компонентів $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ у рідкій фазі можлива за рахунок електростатичного притягування катіонів магнію до від’ємнозарядженої поверхні частинок силіцію. Це припущення підтверджується й дає змогу стверджувати про хімічну взаємодію іонів магнію та SiO_3^{2-} уже в розчині за кімнатної температури. Така взаємодія більш повніше відбувається в умовах нейтрального середовища (в нашому випадку виняток становить розчин ацетату магнію, рН якого лужний).

Реальну можливість цього підтверджує розраховане значення енергії Гіббса, яке становить $\Delta G_{298}^{\circ} = -63960$ кДж/моль.

а)



б)

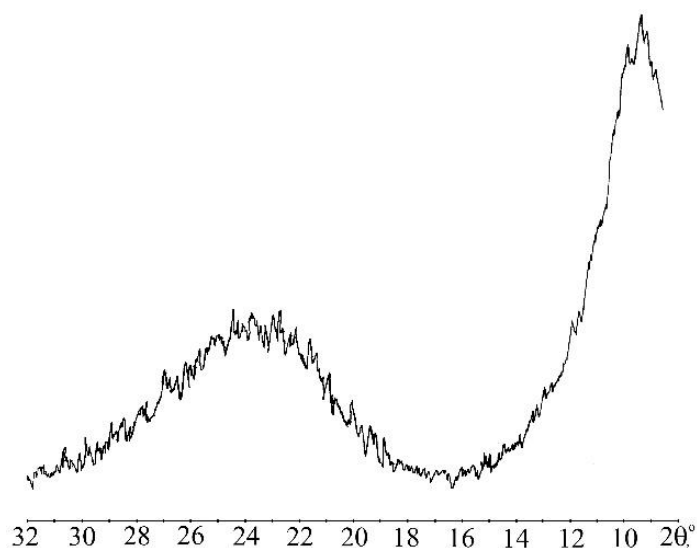


Рис. 3.2. Дифрактограми ксерогелів на основі:

а) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Згідно результатів роботи [309] процес форстеритоутворення починається за температури вище 600°C і завершується за 1200°C . Тому термічне оброблення

ксерогелів системи MgO-SiO_2 проводили зі швидкістю $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$ в інтервалі температур $500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ із кроком $100\text{ }^\circ\text{C}$ та ізотермічною витримкою за кінцевої температури 2 год [310].

Склади порошків та режими їхнього термічного оброблення наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Склади порошків та режими термооброблення

Шифр	Мінералізатор	Температура, $^\circ\text{C}$	Час витримки, год
Ф-1	–	500	2
Ф-2	MgF_2	500	2
Ф-3	–	600	2
Ф-4	MgF_2	600	2
Ф-5	H_2SiF_6 , к : в = 1 : 2	600	2
Ф-6	H_2SiF_6 , к : в = 1 : 10	600	2
Ф-7	–	700	2
Ф-8	MgF_2	700	2
Ф-9	–	800	2
Ф-10	MgF_2	800	2
Ф-11	–	900	2
Ф-12	MgF_2	900	2
Ф-13	H_2SiF_6 , к : в = 1 : 2	900	2
Ф-14	H_2SiF_6 , к : в = 1 : 10	900	2
Ф-21	–	900	3

Рентгенофазовий аналіз порошків, випалених за температур 500 і $600\text{ }^\circ\text{C}$ (зразки Ф-1 та Ф-3), свідчить про аморфність їхньої структури (рис. 3.3, криві 1 і 2). Очевидно, що температура випалювання цих порошків є низькою для формування кристалічних фаз. Порошок, синтезований за $700\text{ }^\circ\text{C}$ (зразок Ф-7), містить незначну кількість форстериту ($d/n=0,387$; $0,300\text{ нм}$) та енстатиту (рис. 3.3, крива 3). Підвищення температури випалювання до 800 і $900\text{ }^\circ\text{C}$ призводить

до значних фазових змін у порошках. Зокрема, у порошок, отриманому за 800 °С (рис. 3.4, крива 1), спостерігається утворення периклазу ($d/n=0,211$; 0,149 нм), кількість якого значно зменшується у порошок, випаленому за температури 900 °С (рис. 3.4, крива 2).

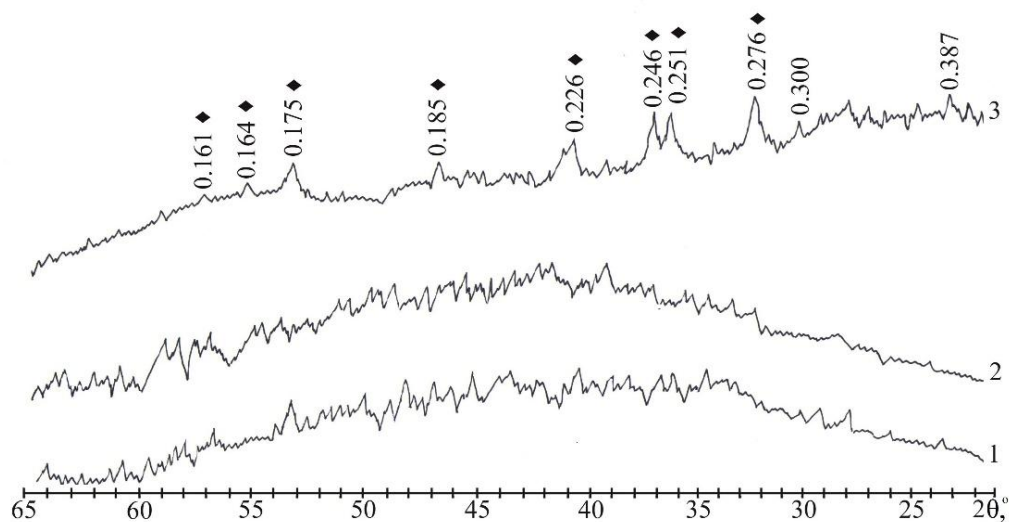


Рис. 3.3. Дифрактограми порошоків Ф-1, Ф-3 і Ф-7, отриманих за температур (°С) 500 (1); 600 (2); 700 (3)

◆ – енстатит ($MgSiO_3$); без позначення – форстерит

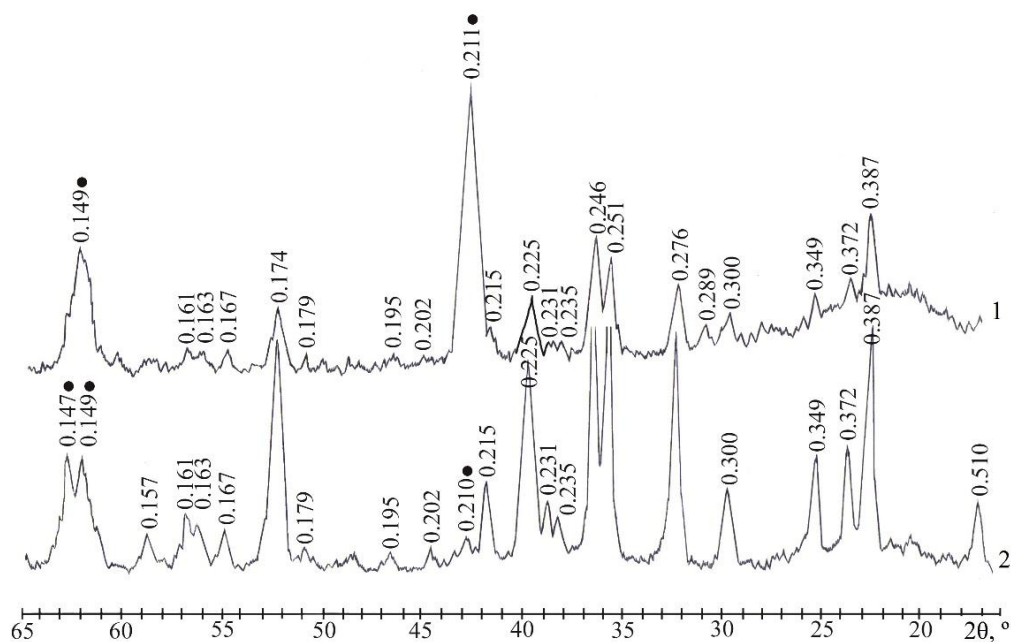


Рис. 3.4. Дифрактограми порошоків Ф-9 та Ф-11, отриманих за температур (°С) 800 (1); 900 (2)

● – периклаз; без позначення – форстерит

3.4.2. Синтез монофазної шпінелі золь-гель методом у системі $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Технологічна схема отримання гелів порошків шпінелі і гранату значною мірою відрізняється від отримання порошків форстериту і наведена в розділі 2.4 (рис. 2.3).

Особливістю технології отримання гелів із використанням як гелеутворюючого компонента цитратної кислоти (цк) є те, що за кімнатних температур суміш розчинів солей не коагулює. Тому приготований розчин відповідної системи спочатку випаровували до отримання в'язкого пастоподібного гелю. Подальше термічне оброблення призводить до значного спінювання і збільшення об'єму майже в 3 рази. Тому зневоднений ксерогель спочатку нагрівали до температури 300–450 °C для часткового вигорання органічної складової. Подальші дослідження здійснювали, вважаючи за початковий стан вказаний продукт [311].

Бінарна система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ має єдину в своєму складі хімічну сполуку – алюмомагnezіальну шпінель MgAl_2O_4 . Отримання такого порошкоподібного високодисперсного мінералу за умови застосування розчинової технології за низьких температур є актуальним завданням. Важливим при цьому є вибір гелеутворюючого компонента, його кількості, а також оптимального співвідношення основних компонентів та інших параметрів синтезу.

Аналіз літератури [300–302, 312] показав, що кількість гелеутворюючого агента та співвідношення вихідних компонентів відіграють основну роль у процесі формування алюмомагnezіальної шпінелі. Тому метою цього етапу роботи було дослідження впливу кількості гелеутворюючої цитратної кислоти на температуру шпінелеутворення та підбір оптимального співвідношення основних компонентів.

Як зазначалось у п. 3.2, гелі отримували в результаті випаровування води з розчину системи $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2-\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Для часткового видалення органічної складової їх нагрівали за двома різними режимами: за температури 300 °C упродовж 45 хв та за 450 °C упродовж 30 хв. При цьому гелі спалахують на повітрі з розповсюдженням полум'я та утворенням світло-коричневих

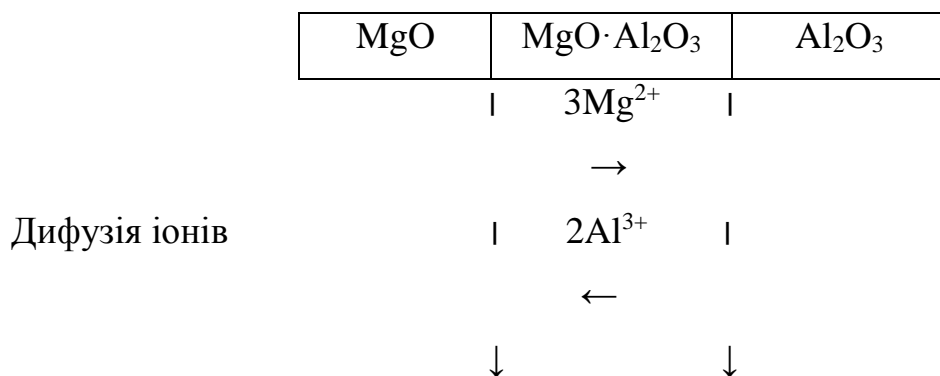
нанокompatив. У результаті проведених досліджень встановлено, що температура займання прямопропорційно залежить від мольного співвідношення $n(\text{Mg}^{2+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк})$. За умови співвідношення $n(\text{Mg}^{2+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 1$ температура займання гелю становить $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, а за $1 : 0,5$ – $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рентгенофазовий аналіз зразків із різним співвідношенням $n(\text{Mg}^{2+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк})$ після термооброблення за температури $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ засвідчив їхню рентгеноаморфність. Враховуючи рекомендації [304, 313], синтез здійснювали за температур $600, 800$ та $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ із витримкою 2 і 3 год. Склади шпінелевих порошоків та режими їхнього термічного оброблення наведено в табл. 3.5.

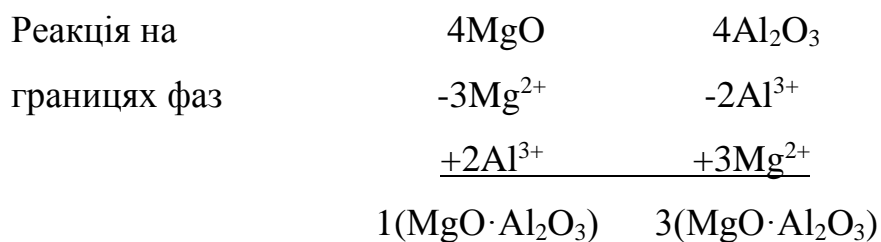
Таблиця 3.5

Склади порошоків та режими термооброблення

Шифр	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Час витримки, год	Співвідношення $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+})$	Співвідношення $n(\text{Mg}^{2+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк})$
Ш-1	600	3	1 : 1	1 : 1
Ш-2	600	3	1 : 1	1 : 0,5
Ш-3	800	3	1 : 1	1 : 1
Ш-4	1000	2	1 : 1	1 : 1
Ш-5	1000	2	1 : 2	1 : 1
Ш-6	1000	2	1 : 3	1 : 1
Ш-7	1000	3	1 : 3	1 : 1

Згідно [314] механізм утворення алюмомагнезіальної шпінелі представлено схемою, запропонованою Вагнером:





Твердофазові процеси шпінелеутворення за цією схемою включають міграцію катіонів Al³⁺ і Mg²⁺ по границях фаз. У результаті перенесення катіонів у протилежних напрямках і обміну місцями в тетраедрах решітки утворюється шпінель. Подальший розвиток процесу лімітується дифузією вихідних компонентів. При цьому кількісне співвідношення продуктів реакції по обидві сторони розділу фаз, рівне 1 : 3, відповідає стану електронейтральності кристалічної решітки. Велика рухливість катіонів Mg²⁺ сприяє більш інтенсивному впровадженню в решітку Al₂O₃ із заміщенням катіонів Al³⁺ і з відповідним утворенням шпінелевої структури.

Утворення шпінелі на молекулярному рівні, на наш погляд, може пройти ще в істинному розчині, причому система в цьому випадку практично рівноважна й процеси визначаються термодинамікою. Можливість такої реакції підтверджується (хоч і низьким) значенням теплового ефекту цієї реакції ($\Delta H_{298}^0 = -19,01$ кДж/моль). Оскільки кінетичні умови в розчинах є сприятливими, утворення шпінелі цілком ймовірне. Безумовно, остання до певних температур знаходиться в рентгеноаморфному стані. Процес кристалізації для зразка зі співвідношенням $n(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 1$ починається за температури 610 °С, що підтверджується даними ДТА (рис. 3.5, а). Для зразка зі співвідношенням $n(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 0,5$ кристалізація відбувається за 810 °С, що є на 200 °С вище (рис. 3.5, б). Отриманий результат дає підстави стверджувати про доцільність використання саме співвідношення $n(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 1$.

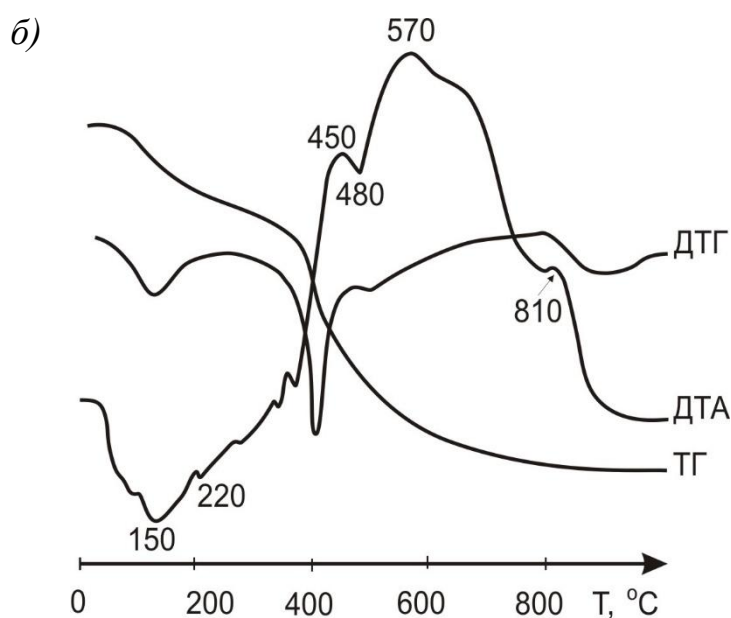
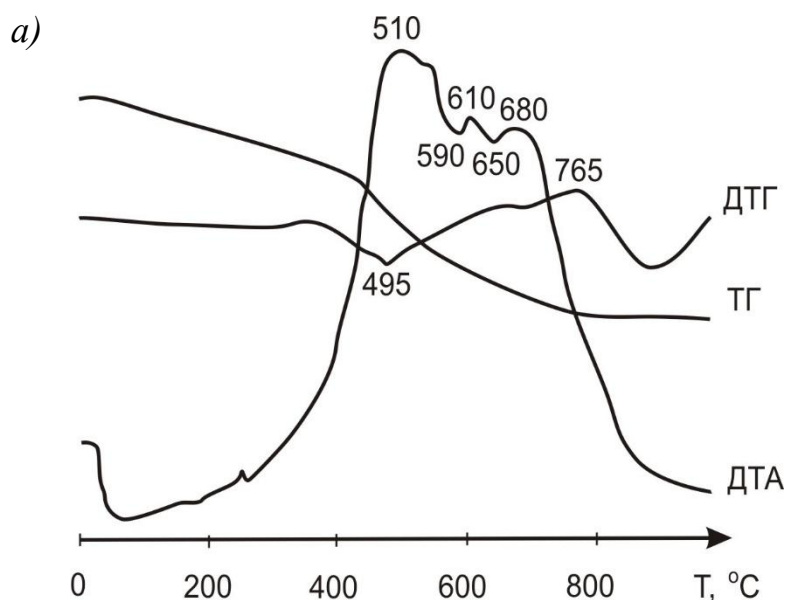


Рис. 3.5. Диференційно-термічний аналіз ксерогелів:

а) $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=30\text{ хв}$, $n(\text{Mg}^{2+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 1$;

б) $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=45\text{ хв}$, $n(\text{Mg}^{2+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 0,5$

Незважаючи на те, що магнію ацетат створює середовище, яке сприяє ранній кристалізації шпінелі (за даними ДТА температура екзоэффекту, що відповідає її утворенню, становить $610\text{ }^{\circ}\text{C}$), отримати монофазну шпінель у результаті випалювання не вдається. Рентгенограма зразка Ш-1 у цьому випадку фіксує присутність рентгеноаморфної складової (рис. 3.6, крива 1). У зразку з меншим вмістом цитратної кислоти ($1 : 0,5$) екзоэффект, який відповідає утворенню

шпінелі, з'являється лише за 810 °С (рис. 3.4, б). Під час нагрівання до температур 800 і 1000 °С з ізотермічною витримкою 2 год (зразки Ш-3 та Ш-4) спостерігається поява вільного оксиду магнію (рис. 3.6, криві 2 і 3). Іншими словами, частина MgO не входить в решітку шпінелі й залишається у вільному стані. Крім того, зразки містять незначну кількість рентгеноаморфної фази, що також свідчить про необхідність збільшення часу ізотермічної витримки за температури 1000 °С.

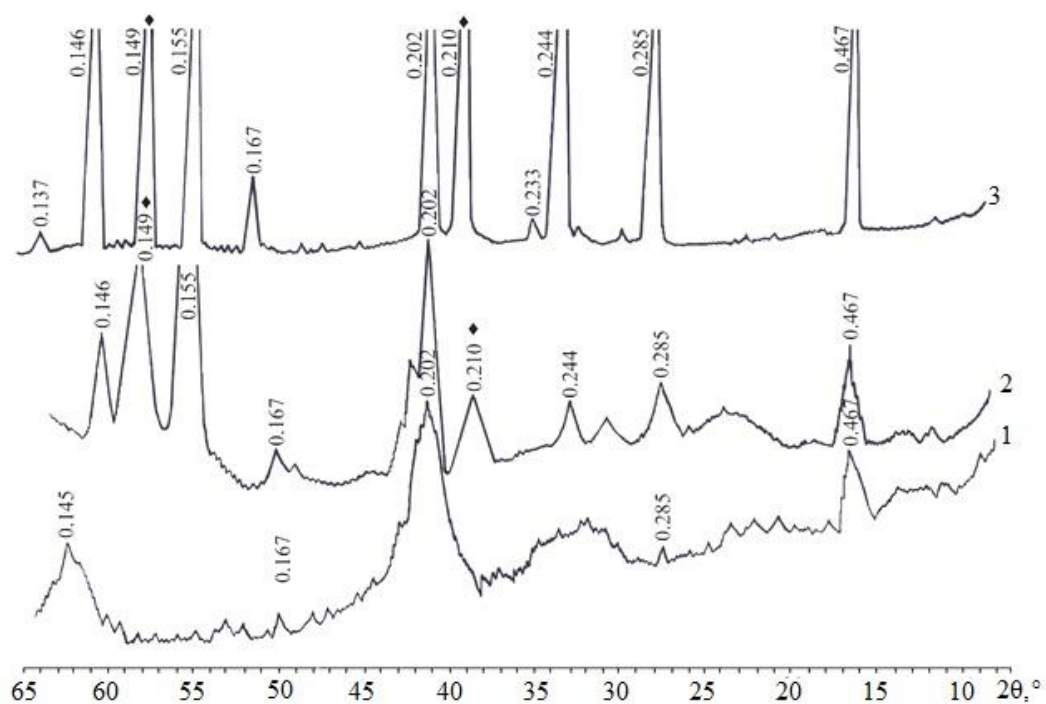


Рис. 3.6. Дифрактограми порошків шпінелі, отриманих за температури (°С)
600 (1); 800 (2); 1000 (3)

◆ – периклаз; без позначення – шпінель

Для досягнення монофазності отриманого продукту паралельно проводили дослідження зразків зі зменшеним вмістом магнійвмісного компонента у складі гелю: $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) = 1 : 2$ та $1 : 3$. Згідно даних рентгенофазового аналізу зразка Ш-5 (рис. 3.7), зменшення приведенного співвідношення до $1 : 2$ дає змогу досягнути повної відсутності периклазу в складі порошку з незначним вмістом корунду (1–2 %).

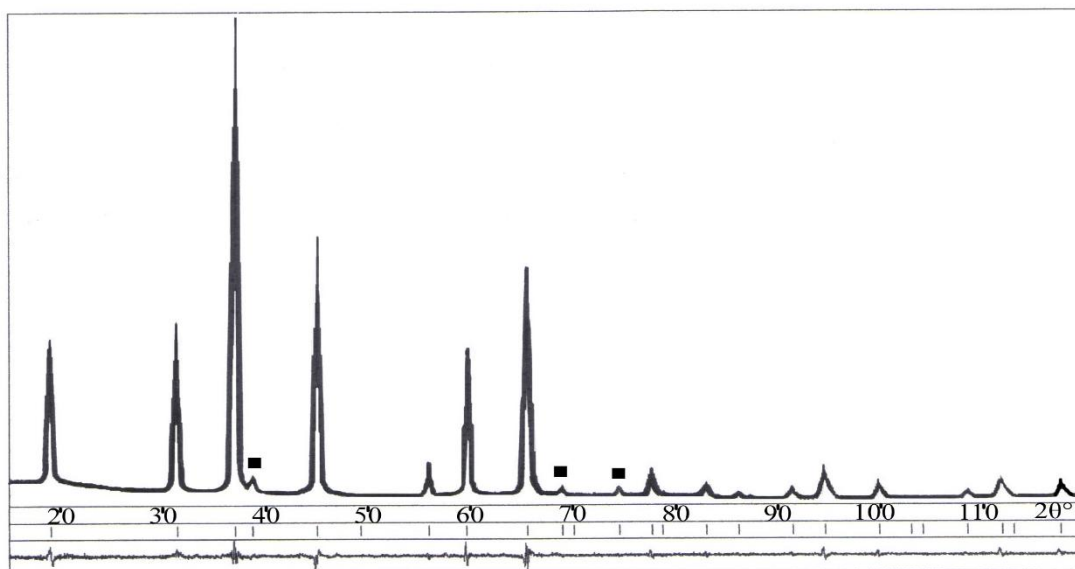


Рис. 3.7. Дифрактограма порошку шпінелі Ш-5 ($n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) = 1 : 2$)
 ■ – корунд Al_2O_3 ; без позначення – шпінель MgAl_2O_4

За співвідношення $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) = 1 : 3$ та збільшення часу ізотермічної витримки до 3 годин за температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$ вдається отримати монофазний порошок алюмомагnezіальної шпінелі (зразок Ш-7) (рис. 3.8).

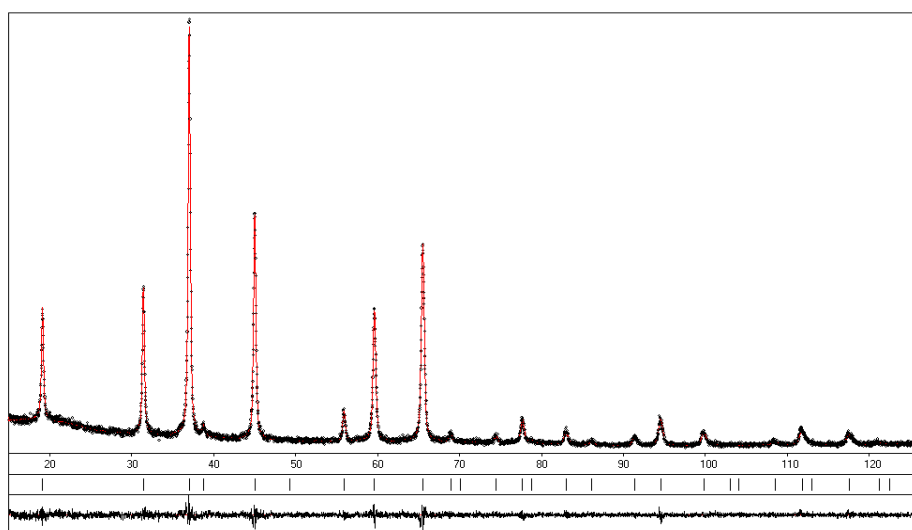


Рис. 3.8. Дифрактограма порошку шпінелі Ш-7 ($n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) = 1 : 3$)

Морфологія синтезованого порошку шпінелі була досліджена за допомогою методів скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії (СЕМ та ПЕМ). За даними СЕМ, порошок Ш-7 складається з достатньо великих агломератів, які за

даними ПЕМ, утворені з наночастинок, розмір яких коливається в межах 40–60 нм (рис. 3.9).

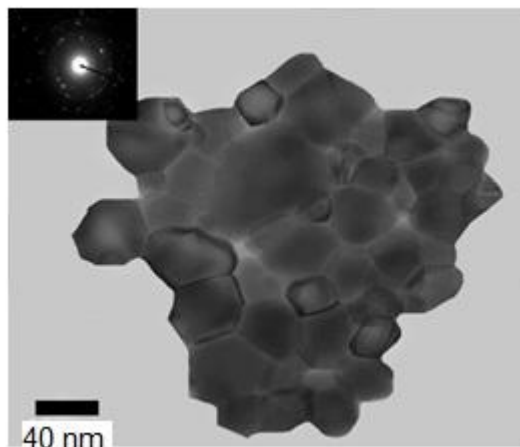


Рис. 3.9. Мікрофотографія (ПЕМ) зразка Ш-7

3.4.3. Дослідження термооброблення ксерогелів системи $Y_2O_3-Al_2O_3$

Порошки ітрієвоалюмінієвого гранату аналогічно як і порошки шпінелі отримували в результаті випаровування води з розчину системи $Y_2O_3-Al(NO_3)_3-C_6H_8O_7$ з подальшим високотемпературним синтезом [315].

Фізико-хімічні процеси, які відбуваються під час термооброблення ксерогелів, контролювали комплексним диференційно-термічним аналізом. Цей аналіз дає змогу встановити температури та інтенсивності протікання фізико-хімічних процесів, порівняти їх хід, а також визначити зміну маси у системах різних складів. Нагрівання ксерогелів здійснювали зі швидкістю 10 °C/хв до температури 1000 °C.

Для аналізу було відібрано зразки гелів із мольним співвідношенням $n(Y^{3+}+Al^{3+}) : n(цк) = 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 2; 1 : 2,5$ і $1 : 3$. Оскільки під час випалу спостерігається спінювання ксерогелів із значним збільшенням об'єму, то для можливості проведення подальшого аналізу їх попередньо нагрівали за температури 300 °C упродовж 1 год.

Згідно з результатами ДТА, весь процес термооброблення можна умовно поділити на три етапи (рис. 3.10):

I – виділення вологи (20–235 °C);

II – вигорання органічної складової (300–660 °С);

III – кристалізація новоутворень (660–980 °С).

Термічний аналіз ксерогелів із різним вмістом цитратної кислоти показує наявність на кривих ДТА ендотермічних ефектів за температур 90 і 95 і екзотермічних ефектів в області температур 300–660 і 660–980 °С.

Ендотермічний ефект з максимумами за 110 і 120 °С обумовлений виділенням вільної води, адсорбованої на поверхні порошку. Втрата маси при цьому становить від 5 до 7 %.

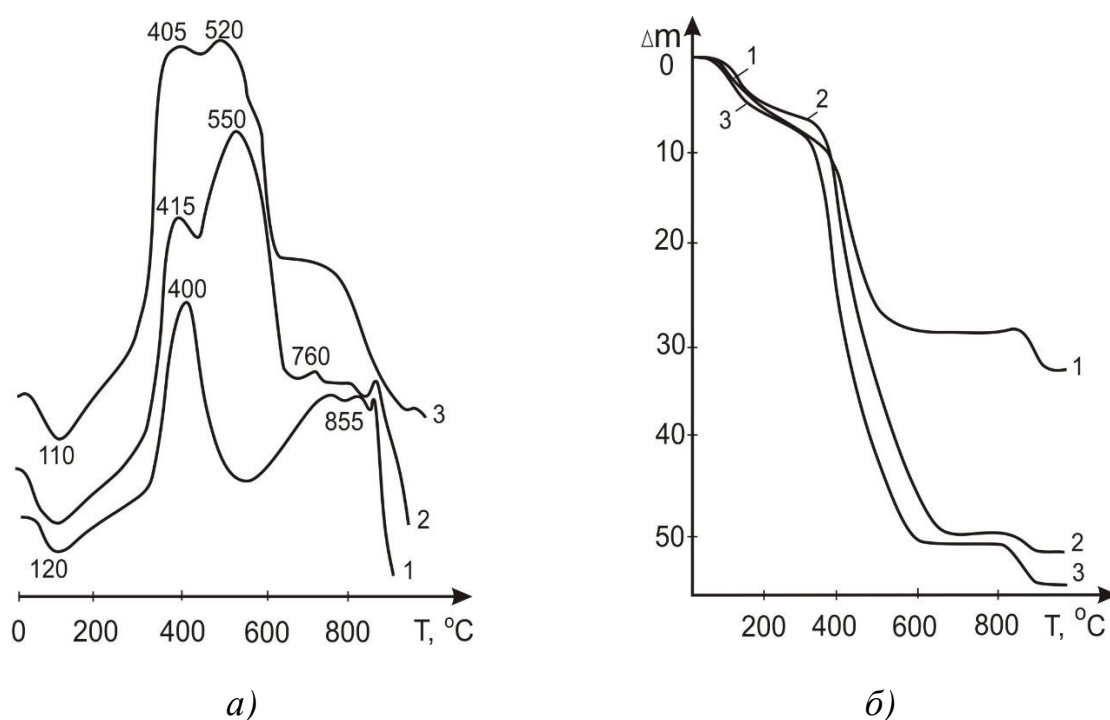


Рис. 3.10. ДТА (а) та ТГ (б) ксерогелів за $n(\text{Y}^{3+} + \text{Al}^{3+}) : n(\text{цк})$:

1 – 1 : 1; 2 – 1 : 2; 3 – 1 : 3

Термоокиснення органічних залишків зразків проходить в температурному інтервалі 300–660 °С й супроводжується появою значного екзоэффекту на кривих ДТА. Слід зазначити, що для ксерогелів 2 і 3 спостерігається роздвоєння екзоэффекту і зміщення його в область вищих температур. Втрати маси становлять від 20,5 до 45,3 %. Таке різке збільшення втрат пояснюється більшою кількістю в складах ксерогелів органічної складової.

Під час подальшого нагрівання ксерогелів 1 і 2 спостерігаються екзоєфекти в області температур 660–980 °С, які, очевидно, викликані утворенням кристалічної хімічної сполуки. При співвідношенні $n(Y^{3+}+Al^{3+}) : n(цк) = 1:2$ присутні 2 екзоєфекти з максимумом за 760 і 920 °С. В ксерогелі 3 присутній скритий екзоєфект. На нашу думку, цей факт можна пояснити більшим вмістом цитратної кислоти, яка блокує процес кристалізації.

Результати диференційно-термічного аналізу ксерогелів після попереднього термічного оброблення та числові значення втрат мас на кожній із стадій наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Результати диференційно-термічного аналізу ксерогелів системи $Y_2O_3-Al_2O_3$

$\frac{n(Y^{3+} + Al^{3+})}{n(цк)}$	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %	Температура максимальної втрати маси, °С	Температура ефекту, °С
1	2	3	4	5	6
1 : 1	I	20–220	7,1	90	120 (ендо-)
	II	220–290	2,4	265	–
	III	290–570	20,5	375	400 (екзо-)
	IV	570–820	–	–	–
	V	820–940	4,2	885	855,890 (екзо-)
			Всього: 34,2		
1 : 2	I	20–205	5,3	95	120 (ендо-)
	II	205–310	2,1	260	–
	III	310–660	45,3	380,500	415,550 (екзо-)
	IV	660–835	–	–	760 (екзо-)
	V	835–910	1,8	900	–
	VI	910–980	–	–	920 (екзо-)
			Всього: 54,5		

продовження табл. 3.6

1	2	3	4	5	6
1 : 3	I	20–235	6,5	95	110 (ендо-)
	II	235–615	45,0	380	405,520 (екзо-)
	III	615–810	–	–	–
	IV	810–930	4,0	860	–
	V	930–980	–	–	–
				Всього: 55,5	

Підтвердженням процесу кристалізації є отримана дифрактограма порошку після термооброблення за 1000 °С упродовж 2 годин (рис. 3.11). Результати переконливо свідчать про утворення фази ітрієвоалюмінієвого гранату складу $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ ($d/n=0,424; 0,267; 0,216; 0,205$ нм).

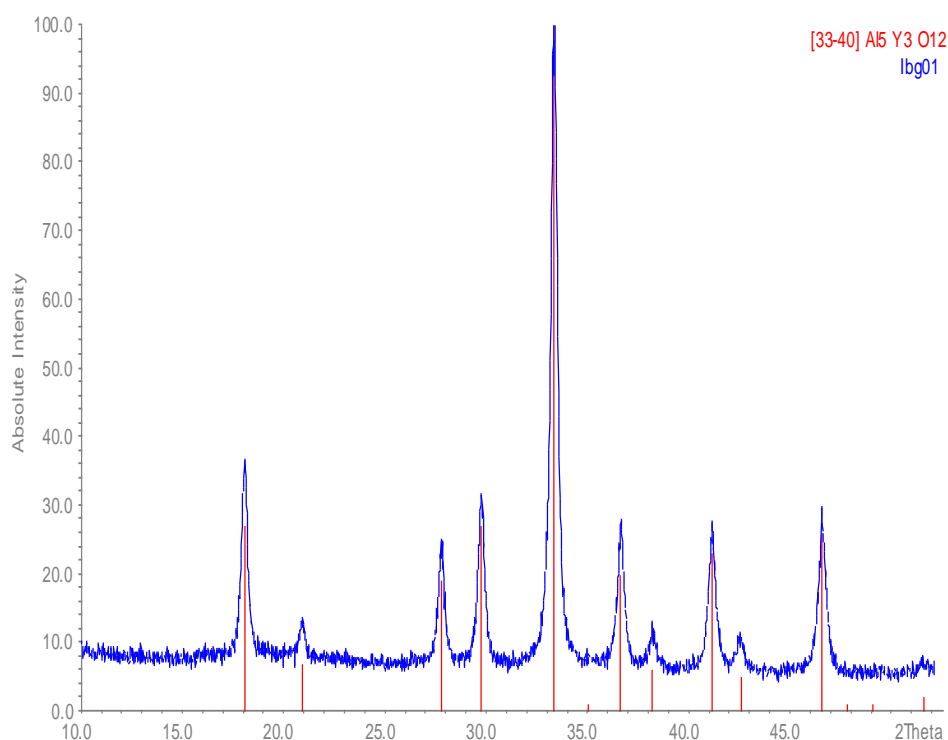


Рис. 3.11. Експериментальна дифрактограма порошку гранату ($n(Y^{3+}+Al^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 2$, $T=1000$ °С, $\tau=2$ год), порівняна з еталонною дифрактограмою $Y_3Al_5O_{12}$ із бази даних PDF-2

Результати досліджень наведено в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Вплив цитратної кислоти на синтез ІАГ

$n(\text{Y}^{3+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк})$	Температура екзоэффекту, °С	Характеристика екзоэффектів
1 : 1	855, 890	855 °С – кристалізація $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 890 °С – вигорання органічної складової
1 : 1,5	800, 910	800 °С – кристалізація $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 910 °С – вигорання органічної складової
1 : 2	760, 920	760 °С – кристалізація $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 920 °С – вигорання органічної складової
1 : 2,5	760, 920	760 °С – кристалізація $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, екзоэффект розмитий 920 °С – вигорання органічної складової
1 : 3	–	Відсутність виразного екзоэффекту

На основі отриманих результатів можна стверджувати, що оптимальним є мольне співвідношення $n(\text{Y}^{3+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 2$. У цьому разі спостерігається утворення ітрієвоалюмінієвого гранату за найменшої температури і порівняно з іншими складами кристалізація відбувається найбільш інтенсивно.

За умови збільшення в складах ксерогелів вмісту цитратної кислоти ($n(\text{Y}^{3+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 3$) утворення кристалічних фаз блокується. Це можна пов'язати з властивостями самої цитратної кислоти під час її термічного оброблення. Так під час нагрівання $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переходить у безводну сполуку, температура топлення якої становить 153°C . Під час подальшого нагрівання до 175°C вона перетворюється в суміш аконітової $\text{HOOC}=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ і 3-кетаглатарової $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$ кислот, які вище 175°C переходять вітаконову кислоту. Тобто цитратна кислота під час термооброблення утворює досить стійкі комплекси (цитрати). При підвищенні вмісту таких комплексів вигорання органічної складової відбувається в досить широкому температурному інтервалі ($300\text{--}660^\circ\text{C}$), що спостерігається на кривій ДТА. При підвищенні температури до $810\text{--}930^\circ\text{C}$ в системі кінцевий продукт перетворення цитратної кислоти зазнає термодеструкції за рахунок руйнування зв'язків $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}-\text{C}-$. Утворені вільні радикали можуть зшиватися з основними зв'язками новоутворених фаз, які утворилися під час термооброблення ксерогелів. Але за таких високих температур ці зв'язки мають невелику силу, тому руйнуються. При цьому утворюються прості сполуки у вигляді CO , CO_2 , що миттєво вигорають. На кривій ДТА цей процес вигорання спостерігається за $810\text{--}930^\circ\text{C}$. І лише після цього процес кристалізації продовжується.

Отже, використання цитратної кислоти як гелеутворюючого компоненту в системі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ є ефективним, але вміст її не повинен перевищувати оптимального значення $n(\text{Y}^{3+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 2$. В протилежному випадку при підвищенні в складах ксерогелів вмісту цитратної кислоти має місце залишок органічної складової, яка є присутньою в інтервалі кристалізації і тим самим блокує процес утворення хімічної сполуки $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Тому для подальших досліджень вміст кислоти вибраний за мольного співвідношення $n(\text{Y}^{3+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 2$.

Згідно з даними рентгенівської порошкової дифракції, зразок $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, випалений за 700°C (рис. 3.12, крива 1), є рентгеноаморфним, про що свідчить відсутність характерних дифракційних максимумів на дифрактограмі. Ці

максимуми з'являються після випалу за 800 °С і стають ще більше вираженими за 900 °С (рис. 3.12, крива 2 і 3 відповідно).

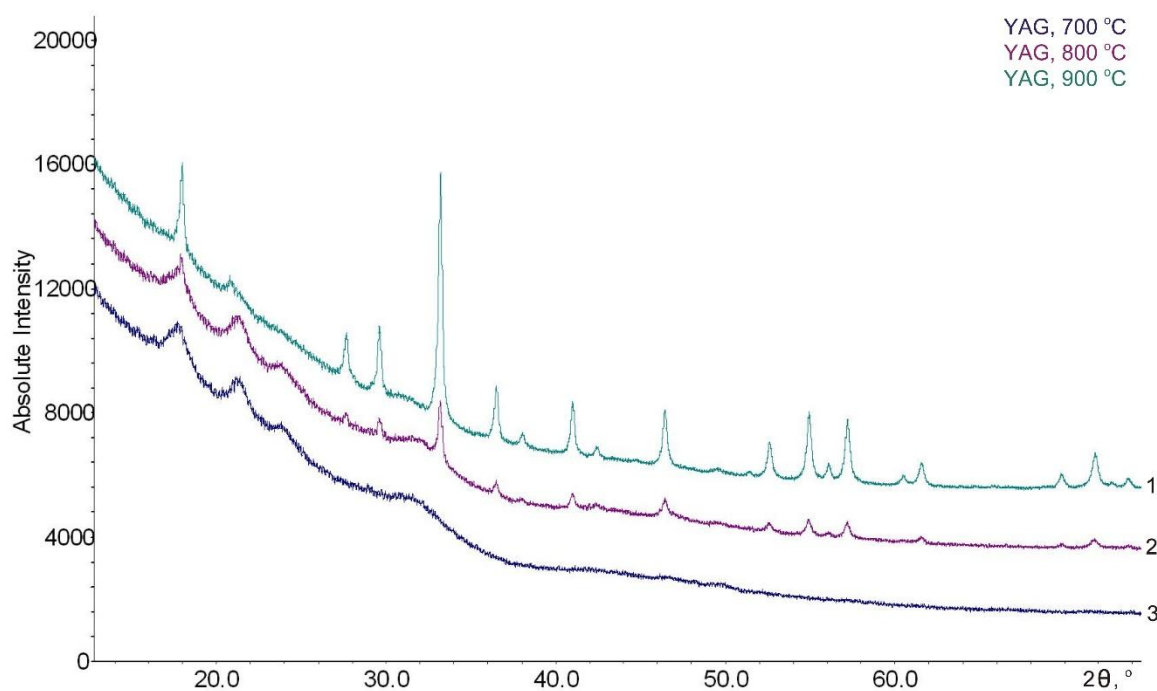


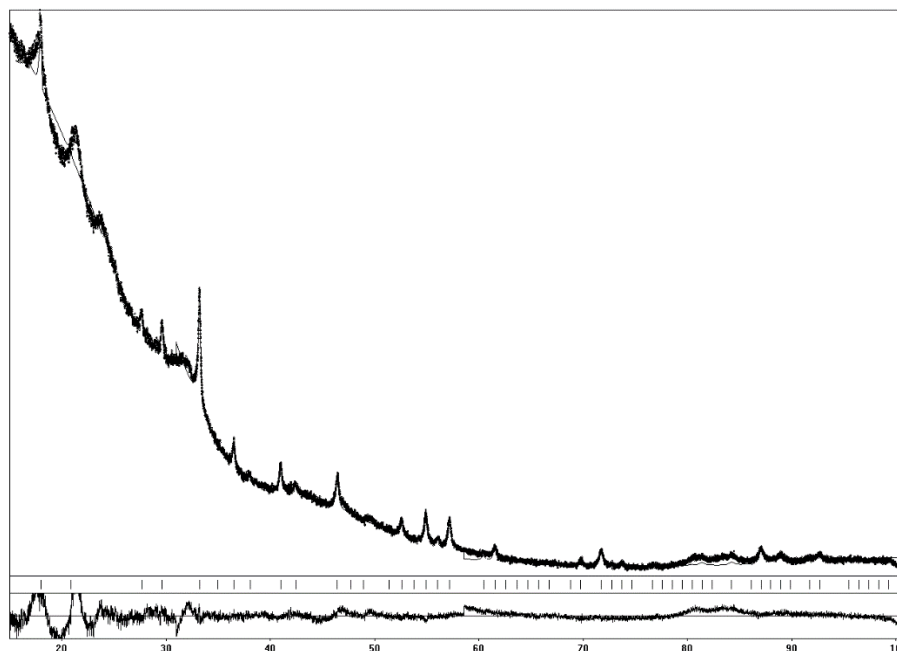
Рис. 3.12. Дифрактограми зразків $Y_3Al_5O_{12}$, випалених за температури (°С) 700 (1); 800 (2); 900(3)

За даними рентгенофазового аналізу, а також повнопрофільного уточнення параметрів кристалічної структури методом Рітвельда (рис. 3.13), всі рефлекси на дифрактограмах зразків Г-2 та Г-3 відповідають структурі гранату $Y_3Al_5O_{12}$. Слідів інших кристалічних фаз не виявлено.

Отримані значення параметрів елементарних комірок (12.045 Å та 12.0346 Å для зразків, випалених відповідно за 800 і 900 °С) є дещо більшими порівняно з літературними даними для „чистого” $Y_3Al_5O_{12}$ ($a = 12.009\text{--}12.024$ Å, PDF 33-40, 79-1892, 82-575). Це свідчить, що підвищення температури випалу із 800 до 1000 °С веде до збільшення середніх розмірів кристалітів від 43 до 60 нм, а також до деякого зменшення параметрів мікроструктури. За результатами рентгеноструктурного аналізу параметр кристалічної решітки ІАГ рівний 12,045; 12,0346 і 12,012 Å відповідно до температур 800, 900 і 1000 °С [317].

Параметри мікроструктури порошків – середній розмір кристалітів D , нм та мікронапружень $\langle \epsilon \rangle = \langle \Delta d \rangle / d$ – були визначені із аналізу кутових залежностей

а)



б)

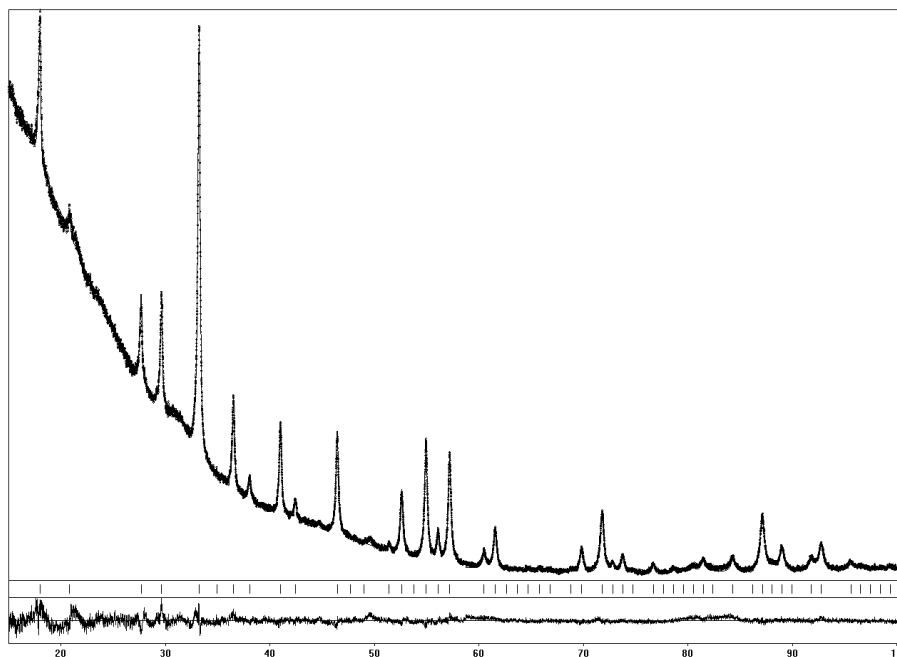


Рис. 3.13. Дифрактограми зразків: а – Г-2; б – Г-3

профільних параметрів дифракційних максимумів експериментальних дифрактограм за допомогою програми CellCSD пакету програм для структурного аналізу WinCSD. Поправку на інструментальне розширення здійснювали, використовуючи еталонну дифрактограму стандартного зразка LaB₆, зняту за аналогічних умов. З отриманих результатів (табл. 3.8) очевидно, що підвищення температури випалу із 800 до 900 °С веде до збільшення середніх розмірів

кристалітів від 43 до 53 нм, а також до деякого зменшення параметрів мікроструктури [318].

Таблиця 3.8

Шифр	Температура випалу, °С	Фазовий склад	Параметри комірки, Å	Параметри мікроструктури D, нм; $\langle \varepsilon \rangle = \langle \Delta d \rangle / d$, %
Г-1	700	Аморфний	-	-
Г-2	800	$Y_3Al_5O_{12}$	12.045(2)	D = 43.5 $\langle \varepsilon \rangle = 0,13$ Combine results: R = 7,545 %
Г-3	900	$Y_3Al_5O_{12}$	12.0346(3)	D = 53.6 $\langle \varepsilon \rangle = 0,12$ Combine results: R = 4,979 %
Г-4	1000	$Y_3Al_5O_{12}$	12.012(1)	D = 60 $\langle \varepsilon \rangle = 0,021$ Combine results: R = 4,143 %

3.5. Вивчення мінералізуючого впливу іонів F⁻ на температуру формування форстериту

Одним із шляхів зниження температури утворення мінералів є активування порошкової суміші введенням добавок-мінералізаторів. При цьому ефективність дії добавки визначається її природою, концентрацією та характером розподілу в матриці [1]. Мінералізатори вводять в невеликій кількості (до 5 %(мас.)), а їхня ефективна дія, спрямована на збільшення кількості мінералу й зниження температури його синтезу, є більшою, ніж відповідає їхньому вмісту в масі.

У літературі існує багато даних [314, 319] щодо вибору конкретних мінералізаторів. Проте не існує єдиної теорії механізму їхньої дії. Це означає, що ця наукова проблема достатньо не вивчена й потребує додаткових досліджень.

У цьому разі необхідно використовувати добавку, яка не змінювала би

хімічного складу кінцевого продукту, а також мала би схожі з останнім характеристики катіонів та аніонів (іонні радіуси та заряд). Аналіз впливу природи добавок-мінералізаторів на процес формування мінералів та зниження температури їхнього утворення показав, що іони F^- можуть заміщувати O^{2-} внаслідок близькості їхніх аніонних радіусів (0,133 та 0,136 нм відповідно) [320, 321]. Для введення до складу гелів іонів F^- використовували різні за природою флюорвмісні добавки-мінералізатори, а саме у вигляді магнію флюориду MgF_2 та кремнефтористоводневої кислоти H_2SiF_6 [322, 323]. Тому дослідження ефективності введення одного з них та характеру розподілу в матриці форстериту є важливими, й дають змогу отримати нові відомості в цьому напрямку

Слід зазначити, що порошок магнію флюориду MgF_2 вводили до складу висушеного гелю в кількості 4 %(мас.) а розчин H_2SiF_6 у вихідний гелеутворюючий розчин (4 %(об.)).

У випадку введення в ксерогель системи $MgO-SiO_2$ порошку MgF_2 за температури 500 °C не спостерігається жодних ознак форстеритоутворення. Рентгенофазовий аналіз порошку Ф-2 (рис. 3.14, крива 1) показав присутність двох кристалічних фаз – магнію флюориду ($d/n=0,327; 0,263; 0,255; 0,223; 0,171$ нм) та магнію оксиду (периклазу) ($d/n=0,210; 0,149$ нм), а також великої кількості рентгеноаморфної складової. Це свідчить про необхідність збільшення температури випалювання порошоків.

Дифрактограми порошоків Ф-3 і Ф-4, випалених за 600 °C, показують відмінності у їхньому фазовому складі. Так, порошок Ф-3 (рис. 3.3, крива 2) не проявляє жодних ознак кристалічності, тоді як у порошок Ф-4 (рис. 3.14, крива 2) спостерігаються перші ознаки форстеритоутворення ($d/n=0,214; 0,246; 0,276; 0,287; 0,300; 0,387$ нм). Разом із тим залишається незначна кількість магнію флюориду ($d/n=0,163; 0,171; 0,223; 0,255; 0,263; 0,327$ нм) та периклазу ($d/n=0,210; 0,149$ нм).

Підвищення температури випалювання порошоків до 700 °C (Ф-8) призводить до збільшення кількості форстериту (рис. 3.14, крива 3), порівняно зі зразком Ф-7 (рис. 3.3, крива 3), де основною кристалічною фазою є енстатит $MgSiO_3$.

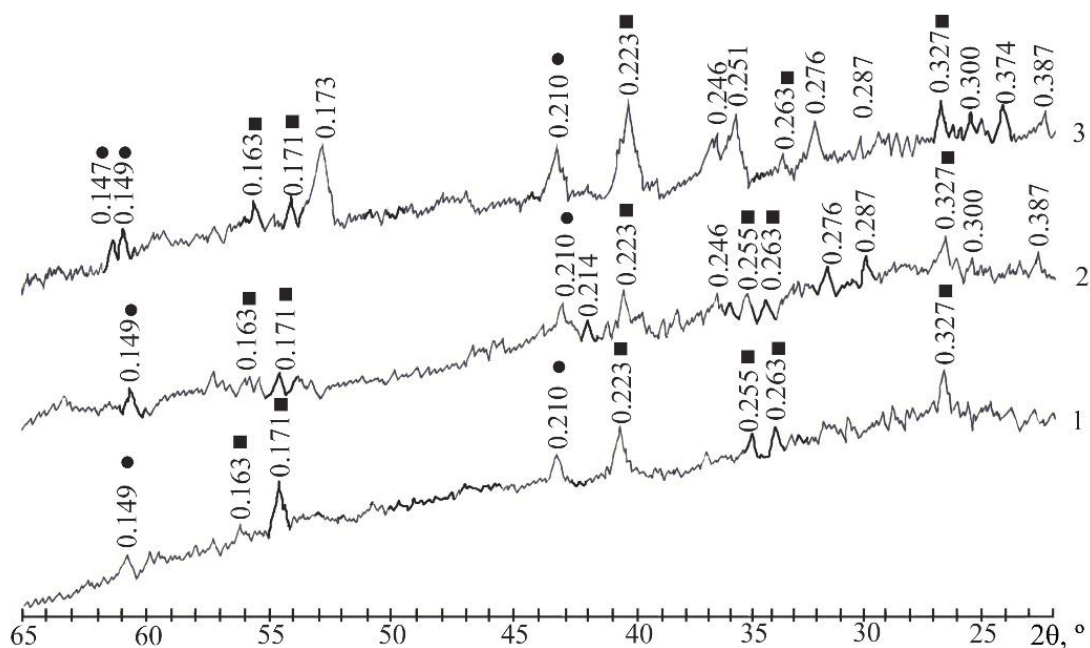
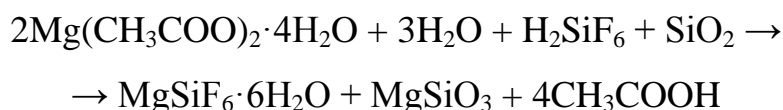


Рис. 3.14. Дифрактограми порошків Ф-2, Ф-4 і Ф-8 з мінералізатором MgF_2 , отриманих за температур ($^{\circ}C$): 1 – 500; 2 – 600; 3 – 700

● – периклаз; ■ – магнію фторид; без позначення – форстерит

У порошках (Ф-5 та Ф-6), випалених за температури 600 $^{\circ}C$, в яких як мінералізатор використано 45 % розчин H_2SiF_6 за співвідношення кислота : вода (к : в), що становить 1 : 2 та 1 : 10, спостерігається збільшення інтенсивності ліній периклазу та форстериту (рис. 3.15).

Жодних кристалічних сполук флюору на рентгенограмі не фіксується. Це пояснюється тим, що введення H_2SiF_6 до складу золю на основі магнію ацетату супроводжується реакцією гідролізу за кімнатної температури з утворенням $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$:



Сполука флюору, яка утворюється в результаті реакції, має температуру розкладання ~ 100 $^{\circ}C$. Тому її деструкція відбувається ще під час сушіння ксерогелю за температури ~ 115 $^{\circ}C$:



Утворення магнею силікату (енстатиту) підтверджується РФА (рис. 3.15).

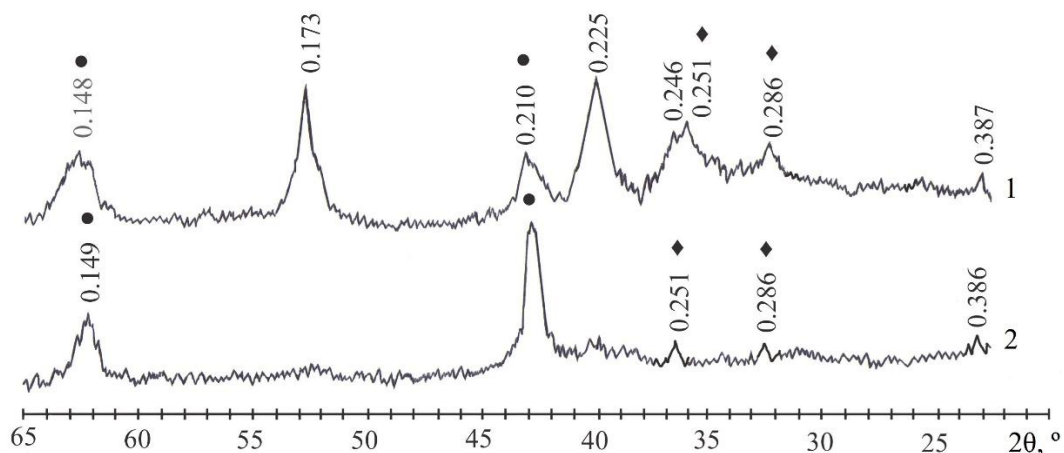


Рис. 3.15. Дифрактограми порошоків Ф-5 та Ф-6 з мінералізатором H_2SiF_6 , отриманих за температури $600\text{ }^\circ\text{C}$: 1) $\text{к} : \text{в} = 1 : 2$; 2) $\text{к} : \text{в} = 1 : 10$
 ● – периклаз; ◆ – енстатит (MgSiO_3); без позначення – форстерит

Значні фазові зміни помітні після термічного оброблення ксерогелів за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.16 та 3.17, криві 1) як у зразку Ф-9, так і в Ф-10.

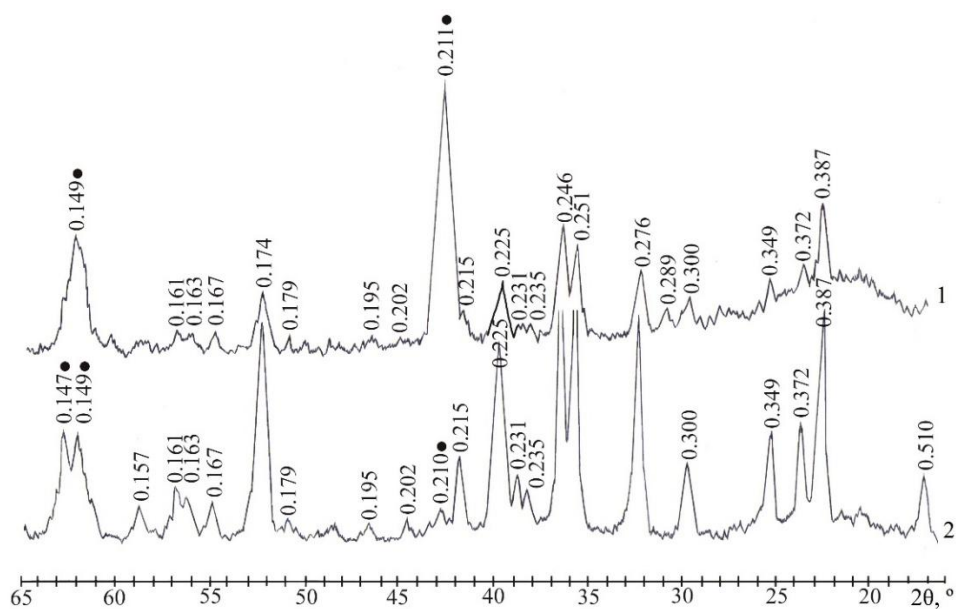


Рис. 3.16. Дифрактограми порошоків Ф-9 та Ф-11, отриманих за температур ($^\circ\text{C}$): 1 – 800 ; 2 – 900
 ● – периклаз; без позначення – форстерит

Підвищення температури синтезу до 900 °С (Ф-11) (рис. 3.16, крива 2) приводить до значного зменшення кількості периклазової фази. Отже, флюорорвісна добавка MgF_2 (Ф-12) підвищує вихід форстериту, що підтверджується збільшенням інтенсивності дифракційних максимумів у середньому на 13 % порівняно з вихідними зразками (рис. 3.17, крива 2).

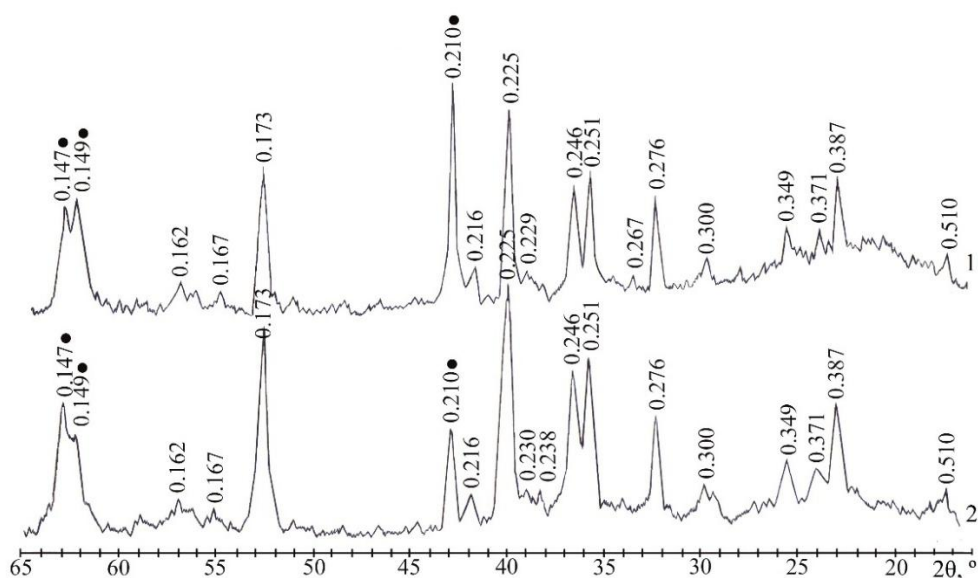


Рис. 3.17. Дифрактограми порошків Ф-10 та Ф-12 з мінералізатором MgF_2 , отриманих за температур (°С): 1 – 800; 2 – 900

● – периклаз; без позначення – форстерит

У порошках Ф-13 і Ф-14, кінцева температура синтезу яких становила 900 °С, кількість форстериту зростає на $\sim 9\%$ (рис. 3.18), про що свідчить зміна інтенсивностей характеристичних дифракційних максимумів цієї фази. Однак слід зазначити, що незважаючи на введення мінералізатора, синтезовані порошки в своєму складі містять незначний вміст вільного MgO . Крім того на дифрактограмах спостерігається непропорційна зміна інтенсивності піків, які відповідають форстериту та периклазу (табл. 3.9).

У зв'язку з тим, що інтенсивність піків, які відповідають форстериту та периклазу змінюється непропорційно, можна припустити, що утворення останнього відбувається на границях зерен форстериту з формуванням периклазових прошарків і затриманням росту кристалів самого форстериту.

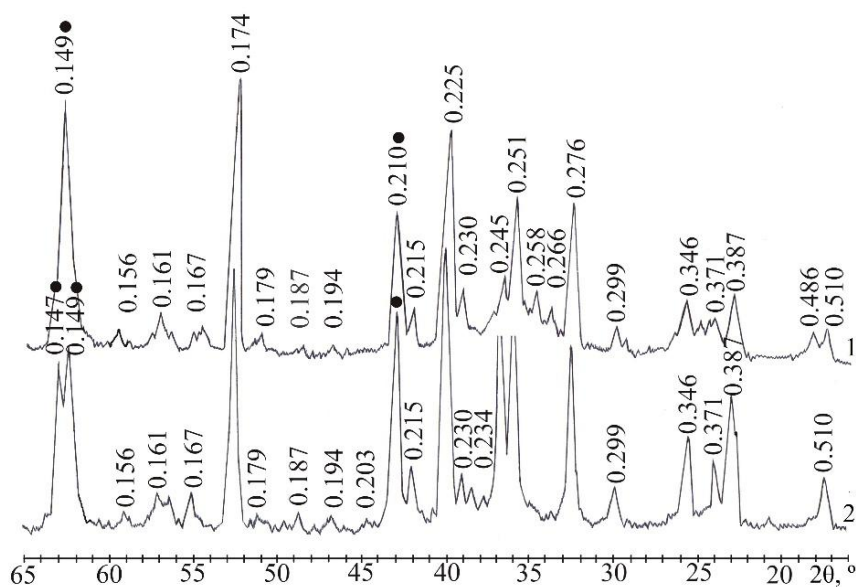


Рис. 3.18. Дифрактограми порошків Ф-13 і Ф-14 з мінералізатором H_2SiF_6 ($T=900\text{ }^\circ\text{C}$): 1 – к : в = 1 : 10; 2 – к : в = 1 : 2
● – периклаз; без позначення – форстерит

Таблиця 3.9

Інтенсивності характеристичних дифракційних максимумів периклазу після випалу за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$

Співвідношення кислота : вода (к : в)	Основні дифракційні максимуми периклазу, нм	Висота піків, см
1 : 2	0,147	9,5
	0,149	9,5
	0,210	15
1 : 10	0,147	5,5
	0,149	4,0
	0,210	7,5

Для детального вивчення процесів, які відбуваються під час нагрівання досліджуваних ксерогелів, проведено комплексний диференційно-термічний аналіз.

Згідно з результатами ДТА термоліз досліджуваних проб умовно можна

розділити на шість стадій (рис. 3.19). Перша стадія термолізу зразків супроводжується появою значного ендотермічного ефекту на кривій ДТА із максимумом за температур 140, 155 і 170 °С.

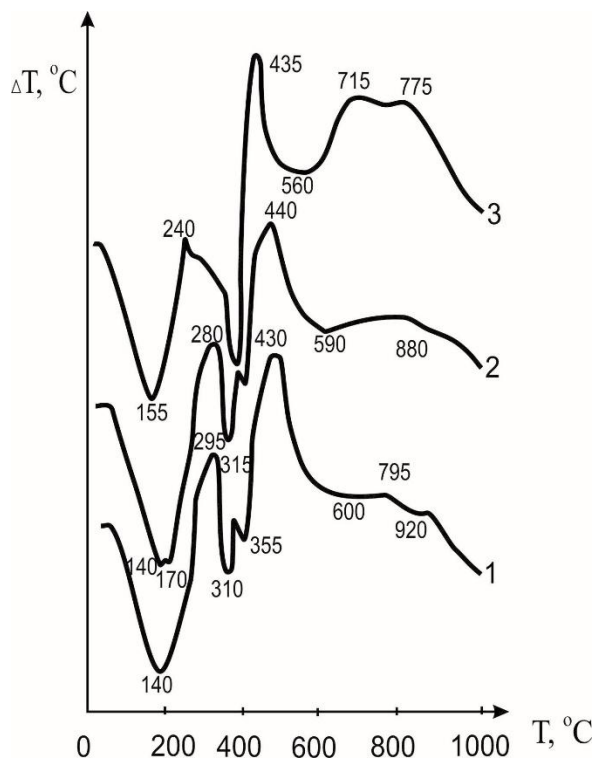


Рис. 3.19. Криві ДТА ксерогелів: 1 – без мінералізатора; 2 – із мінералізатором MgF_2 ; 3 – із мінералізатором H_2SiF_6

Друга стадія протікає в температурному інтервалі 200–295 °С і може відповідати завершенню процесу дегідратації магнію ацетату (втрата кристалогідратної води) й початку термоокисної деструкції її кислотного залишку. При цьому на кривій ДТА спостерігається ендотермічний ефект, який під час нагрівання зразка завершується виникненням екзо ефекту в області вищих температур.

Третя стадія деструкції зразків супроводжується значною втратою маси (табл. 3.10) та появою чітко вираженого ендотермічного ефекту на кривій ДТА (рис. 3.19) із максимумом за температур 310–350 °С і, ймовірно, відповідає подальшому руйнуванню органічного залишку магнію ацетату. Процес завершення деструкції останнього, вірогідно, відбувається на IV стадії, яка

Результати диференційно-термічного аналізу ксерогелів

№ зразка	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %	Температура максимальної втрати маси, °С	Температура ефекту, °С
1	2	3	4	5	6
1	I	20–210	12,5	140	140 (ендо-)
	II	210–295	4,5	255	–
	III	295–340	13,5	310	310 (ендо-)
	IV	340–400	18,0	355	355 (екзо-)
	V	400–600	3,0	–	455 (екзо-)
	VI	600–820	0,5	–	795, 920 (екзо-)
			Всього: 52,0		
2	I	20–200	13,9	120	140, 170 (ендо-)
	II	200–270	3,2	240	–
	III	270–320	11,8	315	315 (ендо-)
	IV	320–380	13,7	350	355 (ендо-)
	V	380–590	7,4	–	440 (екзо-)
	VI	590–880	0,8	–	775, 880 (екзо-)
			Всього: 50,8		
3	I	20–210	12,6	130	155 (ендо-)
	II	210–275	2,4	235	–
	III	275–350	14,7	340	370 (ендо-)
	IV	350–405	21,8	380	380 (ендо-)
	V	405–560	6,3	–	435 (екзо-)
	VI	560–975	2,1	–	715, 775 (екзо-)
			Всього: 59,9		

протікає в інтервалі 320–405 °С. Вона супроводжується чітким ендоефектом на

кривій ДТА із максимумом за температур 355–380 °С. Термоокиснення органічних залишків зразків відбувається у температурному інтервалі 380–600 °С, який є п'ятою стадією деструкції й супроводжується появою значного екзоефекту на кривих ДТА з максимумом в інтервалі температур 435–455 °С. Для ксерогелів 2 і 3 екзоефект зміщений в область нижчих температур. Отримані результати свідчать, що присутність мінералізатора в складах ксерогелів інтенсифікує розкладання органічних залишків цих зразків. Шоста стадія відбувається в інтервалі температур 590–975 °С.

Згідно з кривою ДТА (рис. 3.19) VI стадія супроводжується появою екзотермічного ефекту та, найімовірніше, відповідає утворенню сполуки $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. Другий і третій ксерогелі мають більшу додаткову втрату маси, ніж перший. Присутність мінералізатора, мабуть, і є причиною збільшення екзоефекту в цьому температурному інтервалі та зміщення його початку в область нижчих температур. Особливо це характерно для зразка 3, для якого екзоефект проявляється виразніше, порівняно зі зразками 1 і 2, що є свідченням більшої ефективності мінералізатора H_2SiF_6 порівняно з MgF_2 .

Отже, методами ДТА і РФА підтверджена доцільність використання різних за природою флюорвмісних добавок-мінералізаторів MgF_2 і H_2SiF_6 з метою зниження температури форстеритоутворення. Результатами РФА встановлено, що мінералізуюча дія іону F^- , який вводиться в склад золю в рідкому стані кислотою H_2SiF_6 , є більшою порівняно з MgF_2 . Підтвердженням цього є результати ДТА, які свідчать, що причиною збільшення екзоефекту та його зміщення в область нижчих температур є присутність в складі золю H_2SiF_6 .

Для підтвердження можливого заміщення $\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{F}^-$ проведено ІЧ-дослідження. Згідно з отриманими даними у спектрі (рис. 3.20) спостерігаються коливання, в яких приймають участь атоми Силіцію. Смуги в області 1120–1056 cm^{-1} відповідають валентним коливанням (ν) атомної групи Si–O. Смуги в діапазоні 500–424 cm^{-1} відносяться до деформаційних коливань Si–O. Смугою коливання Si–O–Si є максимум за $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. Крім того, ця смуга та смуги за $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ свідчать про утворення магнію ортосилікату з ізольованими тетраедрами

SiO₄ [324].

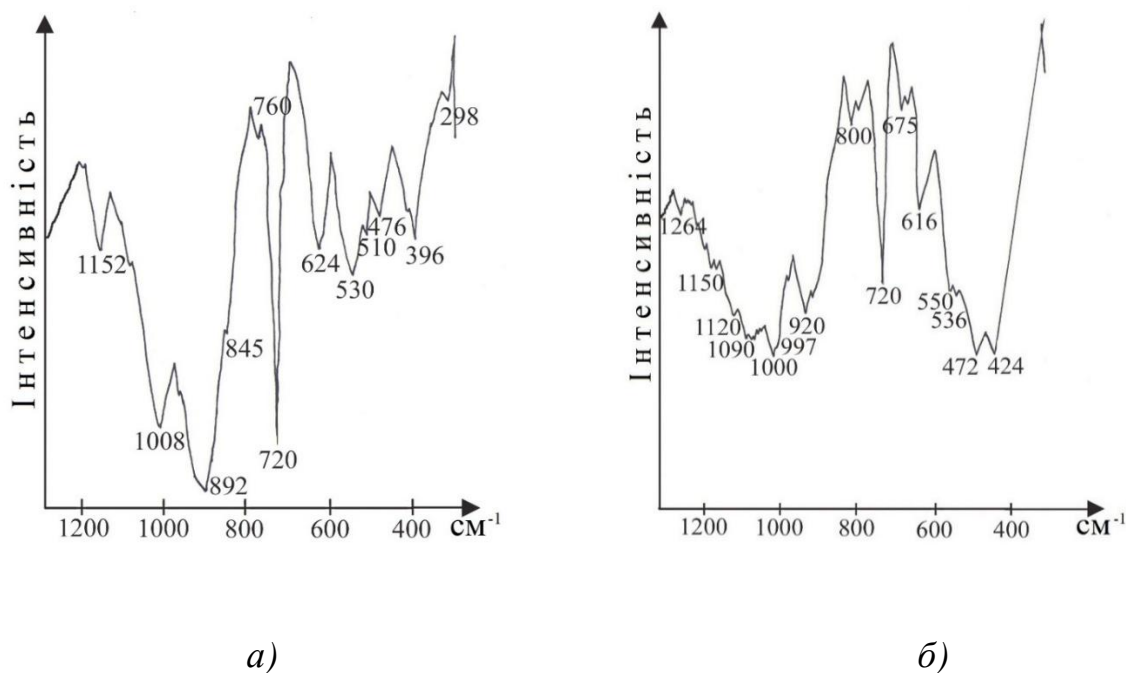


Рис. 3.20. ІЧ-спектри пропускання порошку: а – Ф-14; б – Ф-11

Детальний аналіз спектру (рис. 3.20, а) дає змогу помітити суттєві відмінності, порівняно зі спектром (рис. 3.20, б). Так, повністю зникають смуги поглинання, пов'язані з коливаннями Si–O (1120, 1075, 1050, 500, 472 і 424 см⁻¹), смуги аморфного кремнезему 1090, 800 та 472 см⁻¹, а також смуги полікремнієвої кислоти 1090, 920 і 800 см⁻¹. Натомість спостерігається зростання інтенсивності смуги ~ 720 см⁻¹, яка відповідає зв'язку Si–F, що підтверджує входження F⁻ у структуру форстериту. Крім того, утворюється одна інтенсивна смуга за ~ 900 см⁻¹ та друга в області 1000–1100 см⁻¹, що є основними смугами магнію ортосилікату, які стають чіткішими під час введення H₂SiF₆.

Проте слід зазначити, що введення в систему MgO–SiO₂ мінералізуючої флюорвмісної добавки дає змогу знизити температуру форстеритоутворення в системі, але її дія не розповсюджується на суттєве зменшення вмісту MgO в порошках. Це можна пояснити тим, що іони F⁻ не здатні пришвидшувати дифузію катіонів Mg²⁺, порівняно з Si⁴⁺. Очевидно, що для отримання монофазного порошку форстеритового складу потрібно збільшити тривалість ізотермічної витримки за максимальної температури (рис. 3.21, крива 1) з 2 до 3 год.

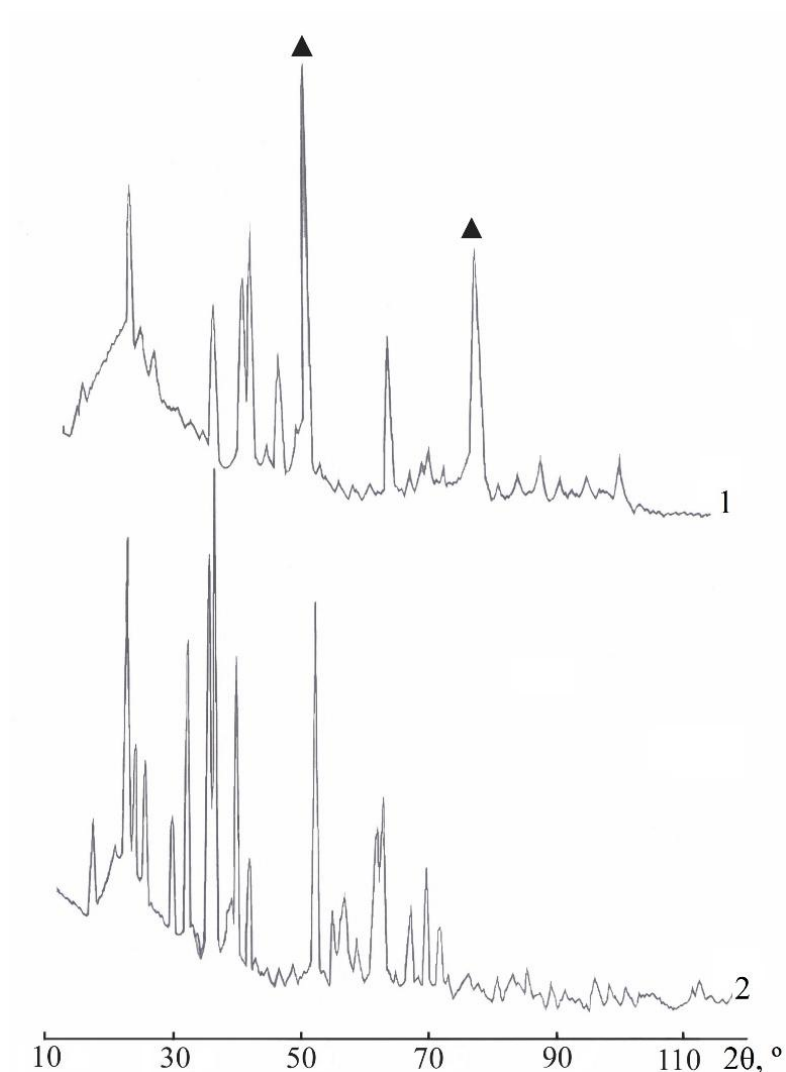


Рис. 3.21. Дифрактограми порошків Φ -11 та Φ -21 ($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$).

τ (год): 1 – 2; 2 – 3

▲ – периклаз; без позначення – форстерит

Враховуючи це, отримано монофазний порошок форстериту (рис. 3.21, крива 2), для якого оптимальними параметрами синтезу є температура випалювання $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ з ізотермічною витримкою 3 год, що підтверджено результатами РФА. При цьому інтенсивність дифракційних максимумів основної фази зростає в середньому на 26 %.

3.6. Дослідження процесу гетеровалентного ізоморфізму шляхом модифікування кристалічних порошків форстериту, шпінелі, гранату іонами Cr^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{4+}

Як зазначалось раніше, введення до складу порошків навіть невеликої кількості модифікуючих добавок (0,5 %(мол.)) здатне кардинально змінити їхні властивості, зокрема значно покращити електричні, магнітні чи оптичні, змінивши забарвлення кристалу. Так, наприклад, порошки складу $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, активовані іонами рідкісноземельних металів (Nd^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} , Ce^{4+} , Tm^{3+} , Tb^{3+}), набувають нових люмінесцентних та фотолюмінесцентних властивостей [299, 325, 326]. Модифікування нанодисперсних форстериту Mg_2SiO_4 та алюмомагнезійної шпінелі MgAl_2O_4 дасть змогу отримати порошки з покращеними властивостями.

Метою цього етапу роботи є дослідження фазового складу, кристалічної структури порошків форстериту, алюмомагнезійної шпінелі та ітрієвоалюмінієвого гранату, модифікованих іонами Cr^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{4+} , та властивостей кераміки на їхній основі.

3.6.1. Вибір іонів-модифікаторів для активування форстериту, шпінелі та гранату

Модифікуючі добавки, розчиняючись у матриці, змінюють концентрацію точкових та лінійних дефектів і тим самим дифузійну рухливість структурних елементів решітки, змінюючи властивості кінцевого продукту. Концентруючись на дислокаціях, домішкові атоми впливають на їхню рухливість і тим самим на швидкість процесів, які мають дислокаційний механізм.

Відомо [327], що Mg і Mg^{2+} та Al і Al^{3+} входять до ізоморфних рядів елементів Ca , Na , Y , Sc , Mn , Sr , Ba , Pb , Fe , Mg , Zn , U (IV), Th , Zr , Cr та ряду Al , Ga , Si , Fe , Cr , V , Mn , Mg , Ti відповідно. Тому можна вважати, що іони Mg^{2+} та Al^{3+} можуть утворювати тверді розчини заміщення з цими елементами в структурі Mg_2SiO_4 та MgAl_2O_4 за сприятливих умов реакції або заданих режимах технологічного процесу.

У літературі [328–331] різними фізико-хімічними методами досліджень було показано, що в сполуці Mg_2SiO_4 іони Mg^{2+} можуть заміщуватися іншими іонами ізоморфних елементів, а в сполуці MgAl_2O_4 – іони Mg^{2+} і Al^{3+} . Для остаточного підтвердження можливості таких перетворень на іонному рівні потрібно вивчити дані рентгеноструктурних досліджень із використанням сучасних методик розрахунку та інтерпретації експерименту, які дадуть змогу однозначно й точно визначити зміни, що відбуваються в кристалічній структурі порошкових мінералів.

У цій роботі, враховуючи ізоморфний ряд Вернадського [327], до складу системи MgO-SiO_2 на стадії приготування золів вводили модифікуючі добавки, які містять іони Cr^{3+} , Y^{3+} та Zr^{4+} у кількості 10 %(мол.) у перерахунку на оксиди [332]. Для системи $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ аналогічним способом вводили Cr^{3+} та Zr^{4+} у кількості 4 %(мол.) [333], а для системи $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ – Nd^{3+} , Yb^{3+} і Ce^{4+} в кількості 1,0; 10,0 і 0,1 %(мол.) відповідно [334]. Вибір добавок та їхній вміст здійснювали на підставі літературних даних [335–339].

3.6.2. Дослідження змін параметрів кристалічної решітки і структурного впорядкування синтезованих мінералів

3.6.2.1. Модифікування форстериту іонами Cr^{3+} , Y^{3+} та Zr^{4+}

Мінерал форстерит Mg_2SiO_4 належить до групи олівіну (просторова група Pbnm). У його структурі іони силіцію тетрагонально оточені іонами оксигену. Тетраедри SiO_4 по черзі спрямовані вершинами ввєрх–вниз, з'єднуючись між собою зв'язками O-Mg-O . Кожен іон магнію октаедрично оточений шістьма O^{2-} . Структуру можна розглядати як систему координаційних поліедрів SiO_4 і MgO_6 . Іони Оксигену у вершинах тетраедрів знаходяться на однаковій відстані від трьох іонів Mg^{2+} . Хоч усі Mg^{2+} мають ідентичні координаційні поліедри, утворені з участю іонів O^{2-} , положення їх у структурі різне: половина знаходиться на площинах симетрії, інші розміщені в центросиметричних позиціях (рис. 3.22). Кожен іон O^{2-} оточений трьома іонами Mg^{2+} й одним – Si^{4+} , що відповідає його валентності [340, 341].

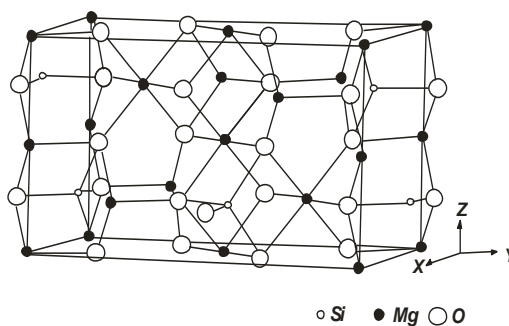


Рис. 3.22. Елементарна комірка форстериту

Дані параметрів комірки форстериту (Міжнародний центр дифракційних даних ICDD) наведено в табл. 3.11.

Таблиця 3.11

Структурні параметри кристалічної решітки форстериту [ICDD]

PDF	Параметри елементарної комірки*, Å			V, Å
	a	b	c	
34-189	5,9817(5)	10,1978(8)	4,7553(3)	290,0
71-1080	4,756(1)	10,207(1)	5,980(1)	290,3
71-1792	4,7535(4)	10,1943(5)	5,9807(4)	289,8
74-714	4,7534(7)	10,1902(6)	5,978(6)	289,5
76-561	4,7534(1)	10,1989(1)	5,9813(2)	289,9
78-1371	4,7550(3)	10,1960(3)	5,9809(6)	289,9
80-783	4,7533(3)	10,2063(1)	5,9841(1)	290,3
84-1402	4,7549(4)	10,1985(3)	5,9792(6)	289,9

де *a, b і c – параметри елементарної комірки форстериту; V – об'єм елементарної комірки

Рентгенофазовий аналіз порошку Ф-21 показав, що він є монофазним і містить кристалічну фазу Mg_2SiO_4 (рис. 3.23). Помітним є суттєве розширення дифракційних максимумів кристалічної фази, що свідчить про дрібнодисперсність порошку (напівширина рефлексів у діапазоні кутів 2θ 17–40° становить 0,35–0,38°, тоді як для кристалічних матеріалів вона рівна 0,12–0,15°).

Використовуючи комплекс програм структурного аналізу WinCSD, було визначено параметри кристалічної структури форстериту. Уточнення параметрів елементарних комірок та координат атомів для кристалічних фаз проводили повнопрофільним методом Рітвельда за експериментальними порошковими рентгенограмами.

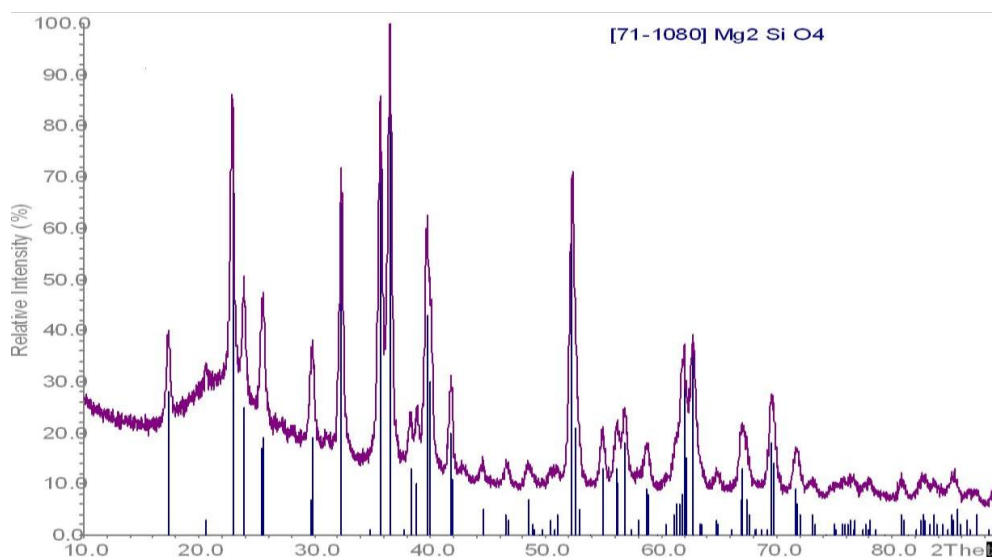


Рис. 3.23. Еспериментальна дифрактограма зразка Ф-21, порівняна з еталонною дифрактограмою Mg_2SiO_4 із бази даних PDF-2

Уточнені значення параметрів та об'єму елементарної комірки для зразка Ф-21 наведено в табл. 3.12. Вони практично відповідають табличним значенням Міжнародного центру дифракційних даних (табл. 3.11).

Таблиця 3.12

Параметри елементарної комірки зразка форстериту Ф-21

a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
4,7569(4)	10,2175(9)	5,9886(5)	291,07(8)

Координати атомів Mg, Si та O у структурі Mg_2SiO_4 наведено в табл. 3.13.

Експериментальні дифрактограми, отримані для порошоків форстериту, модифікованих іонами Cr^{3+} , Y^{3+} та Zr^{4+} (зразки Ф-18, Ф-19 та Ф-20 відповідно) (табл. 3.4), наведено на рис. 3.24.

Уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурі форстериту

Атом	x/a	y/a	z/a	B (is/eq)	N
Mg 1	0	0	0	1,08(9)	4
Mg 2	0,9946(9)	0,2770(3)	¼	0,75(8)	4
Si	0,4244(6)	0,0935(3)	¼	0,57(5)	4
O 1	0,7650(12)	0,0945(7)	¼	0,8(2)	4
O 2	0,2173(13)	0,4473(8)	¼	0,1(2)	4
O 3	0,2785(9)	0,1614(5)	0,0435(7)	0,17(10)	8

Аналіз отриманих результатів дає змогу зробити висновок, що їхній фазовий склад практично ідентичний зразку Ф-21. Незначна різниця полягає в більшій інтенсивності основних піків, що відповідають сполуці Mg_2SiO_4 .

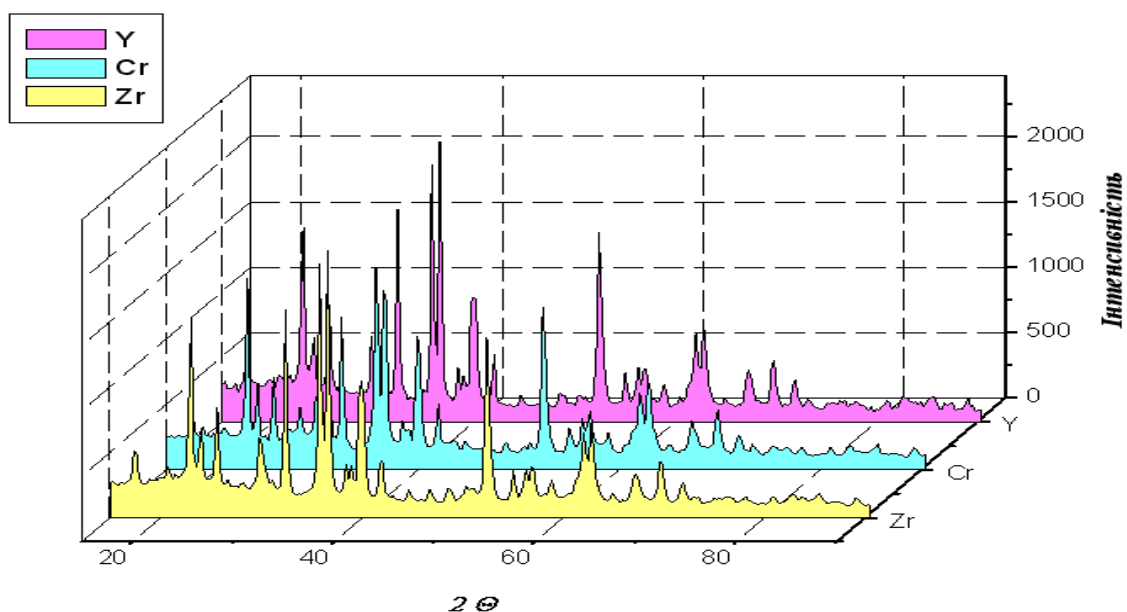


Рис. 3.24. Дифрактограма зразків нанопорошку форстериту, модифікованого іонами Cr^{3+} , Y^{3+} та Zr^{4+}

Уточнені значення параметрів та об'ємів елементарної комірки для всіх трьох зразків наведено в табл. 3.14.

Таблиця 3.14

Параметри елементарної комірки модифікованого форстериту

Зразок	Параметри елементарної комірки, Å			V, Å
	a	b	c	
Ф-18	4,7507(3)	10,2034(7)	5,9806(4)	289,90(6)
Ф-19	4,7517(2)	10,2099(4)	5,9849(4)	290,35(3)
Ф-20	4,7550(2)	10,2146(5)	5,9847(3)	290,68(4)

Значення уточнених координатів атомів Mg, Si та O досліджуваних модифікованих порошків наведено в табл. 3.15.

Таблиця 3.15

Уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурі форстериту

Зразок	Атом	x/a	y/a	z/a	B (is/eq)	N
1	2	3	4	5	6	7
Ф-18	Mg 1	0	0	0	0,78(8)	4
	Mg 2	0,9987(9)	0,2765(3)	1/4	0,78(8)	4
	Si	0,4296(6)	0,0904(3)	1/4	0,45(5)	4
	O 1	0,7619(12)	0,1003(6)	1/4	0,2(2)	4
	O 2	0,2230(12)	0,4488(7)	1/4	0,4(2)	4
	O 3	0,2814(9)	0,1644(5)	0,0335 (7)	0,42(12)	8
Ф-19	Mg 1	0	0	0	1,14(4)	4
	Mg 2	0,9919(4)	0,2776(2)	1/4	0,87(4)	4
	Si	0,4257(3)	0,0931(2)	1/4	0,77(3)	4
	O 1	0,7620(6)	0,0941(3)	1/4	1,03(9)	4
	O 2	0,2208 (7)	0,4487 (4)	1/4	1,31 (9)	4
	O 3	0,2771 (4)	0,1633 (3)	0,0367 (4)	0,61 (6)	8

продовження таблиці 3.15

1	2	3	4	5	6	7
Ф-20	Mg 1	0	0	0	1,32 (6)	4
	Mg 2	0,9943 (6)	0,2767 (2)	1/4	1,03 (5)	4
	Si	0,4268 (4)	0,0938 (2)	1/4	0,80 (4)	4
	O 1	0,7581 (7)	0,0946 (4)	1/4	0,42 (11)	4
	O 2	0,2146 (8)	0,4495 (5)	1/4	0,89 (11)	4
	O 3	0,2800 (5)	0,1613 (3)	0,0418 (5)	0,35 (7)	8

На підставі аналізу отриманих експериментальних результатів, можна стверджувати про часткове входження іонів Cr^{3+} , Y^{3+} та Zr^{4+} у структуру вищезгаданого мінералу.

Уточнення позицій атомів Mg/Cr, Mg/Y та Mg/Zr показали, що іони Cr^{3+} і Zr^{4+} частково заміщають Mg^{2+} у позиції Mg2. Можливе також і часткове входження іонів Y^{3+} . У результаті розрахунків встановлено, що відсотковий вміст іонів Хрому, Ітрію та Цирконію в досліджуваних зразках Ф-18, Ф-19 та Ф-20 становив 1,18, 0,59 та 2,47 мас. % або 0,46, 0,13 та 0,55 ат. % відповідно (додаток А). При цьому утворюються тверді розчини заміщення, які відповідають таким формулам: $\text{Mg}_{1,97}\text{Cr}_{0,03}\text{SiO}_{4+\delta}$, $\text{Mg}_{1,99}\text{Y}_{0,01}\text{SiO}_{4+\delta}$ та $\text{Mg}_{1,96}\text{Zr}_{0,04}\text{SiO}_{4+\delta}$ відповідно. Останні свідчать про наявність у структурі надлишкового O^{2-} [342, 343].

Для досконалого ізоморфізму необхідно, щоб різниця у величині іонних радіусів основного (у цьому разі Mg^{2+}) та домішкового (Cr^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+}) компонентів не перевищувала 15 % [327]. У протилежному випадку заміщення відбудеться або в обмежених розмірах, або за високої температури. Ця умова виконується тільки для $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$ та $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Zr}^{4+}$ (табл. 3.16). У цих випадках можна стверджувати про утворення твердих розчинів заміщення. Для $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}$ різниця радіусів перевищує допустиме значення на 10 %, що й пояснює найменший вміст ітрію (0,59 %) у форстериті.

Іонні радіуси катіонів

Іон	Mg ²⁺	Si ⁴⁺	Y ³⁺	Cr ³⁺	Zr ⁴⁺
r, Å [173]	0,74	0,39	0,97	0,64	0,82
r, Å [174]	0,72	0,40	0,90	0,62	0,72

Оцінка розмірів частинок порошку форстериту, проведена за розширенням дифракційних максимумів методом Шеррера, показала, що вони знаходяться в межах 35–40 нм.

3.6.2.2. Модифікування шпінелі іонами Cr³⁺ та Zr⁴⁺

Алюмомагnezіальна шпінель за своєю структурою є прикладом нормальної шпінелі. Її елементарна комірка складається з восьми формульних одиниць (M²⁺M₂³⁺O₄)₈ і містить 32 іони кисню (рис. 3.25). Структурою формульних одиниць є гранецентрований куб. Іони кисню утворюють 64 тетраедричні й 32 октаедричні пустоти. В 96 пустотах розміщуються катіони.

В елементарній комірці шпінелі, яка розглядається як щільна упаковка шарів, центральний шар грані торкається шарів у вершинах куба, дещо розширюючи їх; відстань між центрами шарів, які знаходяться у вершинах куба, буде $a' = 2r\sqrt{2}$. Оскільки в комірку шпінелі входить 8 формульних одиниць і, відповідно, вздовж одного ребра розміщується два кубики, параметр шпінелі буде $a' = 4r\sqrt{2}$.

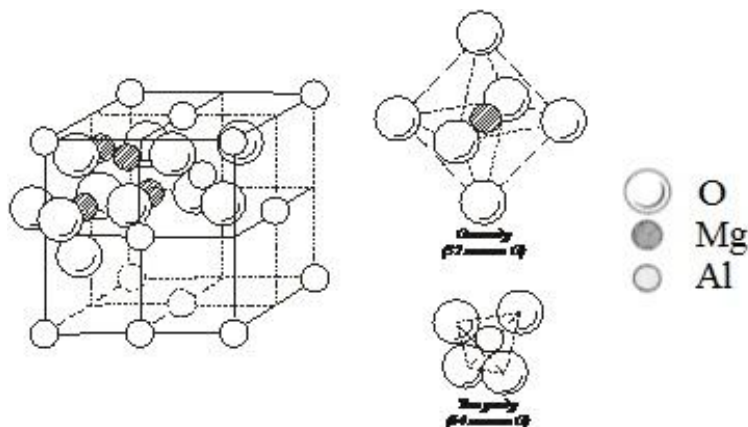


Рис. 3.25. Кристалічна структура шпінелі

Приймаючи $r_{O^{2-}} = 0,136$ нм, отримуємо $a \approx 0,77$ нм. Відомо [344], що параметри решіток шпінелей, визначені експериментально, дещо більші й становлять близько 0,8 нм. Відхилення розрахованого розміру комірки шпінелі від рентгенометричного може бути викликане двома причинами: відсутністю чисто іонного зв'язку в шпінелях і входженням до їх складу катіонів великого розміру. Деформація решітки шпінелі характеризується так званим кисневим параметром u . Параметр u рівний відстані між іонами кисню та гранню куба в частках параметра решітки. Для ідеальної гранецентрованої решітки $u = 3/8$. Із врахуванням кисневого параметра радіуси пустот визначаються за рівняннями

$$r_{\text{тетра}} = [(u - 1/4) a \sqrt{3}] - r_{O^{2-}},$$

$$r_{\text{окта}} = [(5/8 - u) a] - r_{O^{2-}}.$$

Дані параметрів комірки шпінелі складу $MgAl_2O_4$ (ICDD) наведено в табл. 3.17.

Таблиця 3.17

Структурні параметри кристалічної решітки шпінелі [ICDD]

PDF	a, Å	V, Å
21-1152	8,0831	528,1
73-1959	8,05000	521,7
74-1133	8,08500	528,5
75-711	8,17400	546,1
75-1797	8,09480	530,4
75-1798	8,13360	538,1
75-1799	8,12510	536,4
75-1800	8,13110	537,6
75-1802	8,18600	548,5
75-1803	8,20650	552,7
84-377	8,08060	527,6

a – параметр елементарної комірки шпінелі; V – об'єм елементарної комірки

Рентгенофазовий аналіз для порошку Ш-6 (табл. 3.5), показав, що окрім основної кристалічної сполуки $MgAl_2O_4$ присутня фаза Al_2O_3 (корунд, PDF 10-173) у кількості 1–2 % (рис. 3.26). Помітним є суттєве розширення дифракційних максимумів, що свідчить про дрібнодисперсність порошку.

За допомогою програм та методів, аналогічних тим, які було використано для оброблення результатів РФА та РСА порошків модифікованого форстериту, проведено такі ж розрахунки для структури шпінелей. Уточнені значення параметра та об'єму елементарної комірки становлять 8,0630(1) та 524,19(3) Å відповідно. Вони знаходяться в межах табличних значень Міжнародного центру дифракційних даних (табл. 3.17). Рентгенівська густина отриманого порошку для зразка Ш-6 рівна 3,6052(2) г/см³.

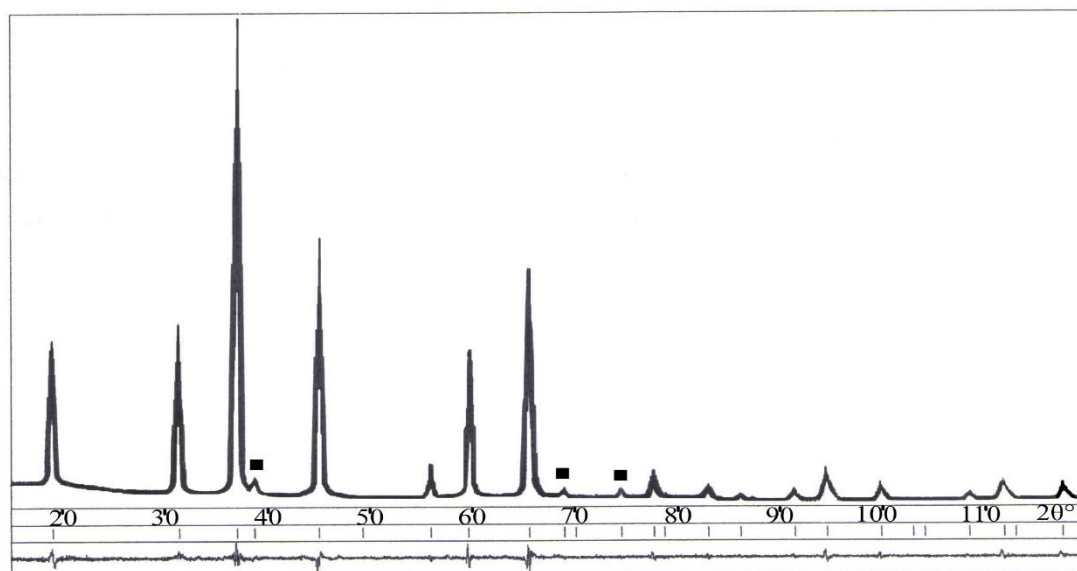


Рис. 3.26. Дифрактограма порошку шпінелі Ш-6

■ – корунд Al_2O_3 ; без позначення – шпінель $MgAl_2O_4$

Координати атомів Mg, Al та O у структурі шпінелі наведено в табл. 3.18.

Експериментальні дифрактограми, отримані для порошків шпінелі, модифікованої іонами Cr^{3+} та Zr^{4+} (Ш-7 та Ш-8 відповідно) (табл. 3.5), наведено на рис. 3.27 та 3.28, є монофазними, та не містять слідів інших фаз, окрім основної сполуки $MgAl_2O_4$ [345, 346].

Уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурі шпінелі

Атом	x/a	y/b	z/c	B (is/eq)	N
Mg 1	1/8	1/8	1/8	1,26(3)	8
Al 2	1/2	1/2	1/2	1,41(2)	16
O 1	0,2612(7)	X	X	1,75(3)	32

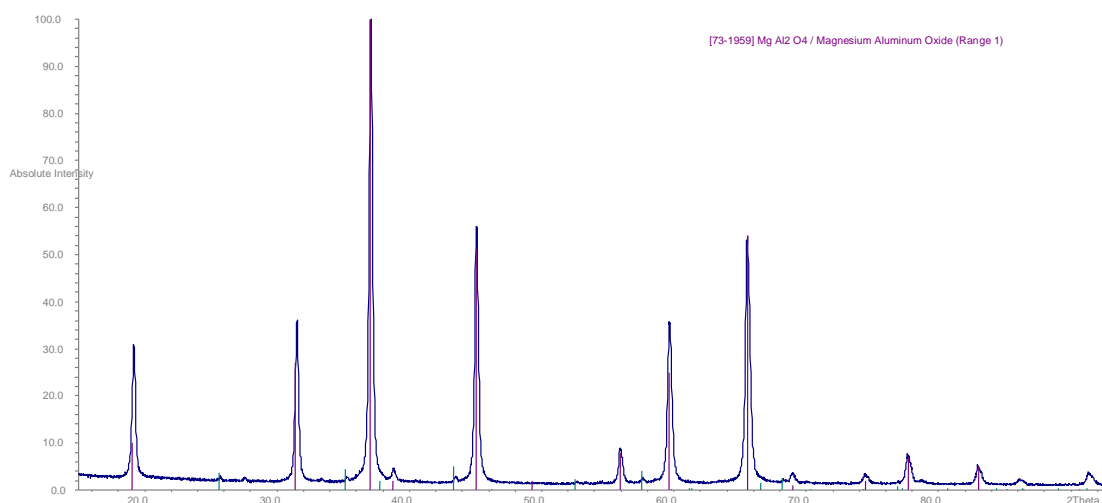


Рис. 3.27. Дифрактограма порошку шпінелі Ш-7, порівняна з еталонною дифрактограмою $MgAl_2O_4$ із бази даних PDF-2

Використовуючи дані РСА, вдалося підтвердити ймовірність часткового входження іонів Cr^{3+} у обидві позиції – і Mg, і Al, що підтверджується найменшим значенням фактора інтенсивності (R_{int}) (додаток А). У випадку, якщо Cr^{3+} входить тільки в позицію Mg, він рівний 0,0313. Якщо розглядати другий випадок, коли Cr^{3+} входить тільки в позицію Al, $R_{int} = 0,0319$; якщо ж у обидві позиції одночасно $R_{int} = 0,0304$.

Результати уточнених координатів атомів для кожного варіанту наведено в табл. 3.19.

Уточнення позицій атомів Mg/Cr та Al/Cr показують можливість часткового заміщення Cr^{3+} у структурі шпінелі, в результаті чого утворюється твердий розчин заміщення складу $Mg_{0,96}Cr_{0,04}Al_{1,94}Cr_{0,06}O_{4+\delta}$.

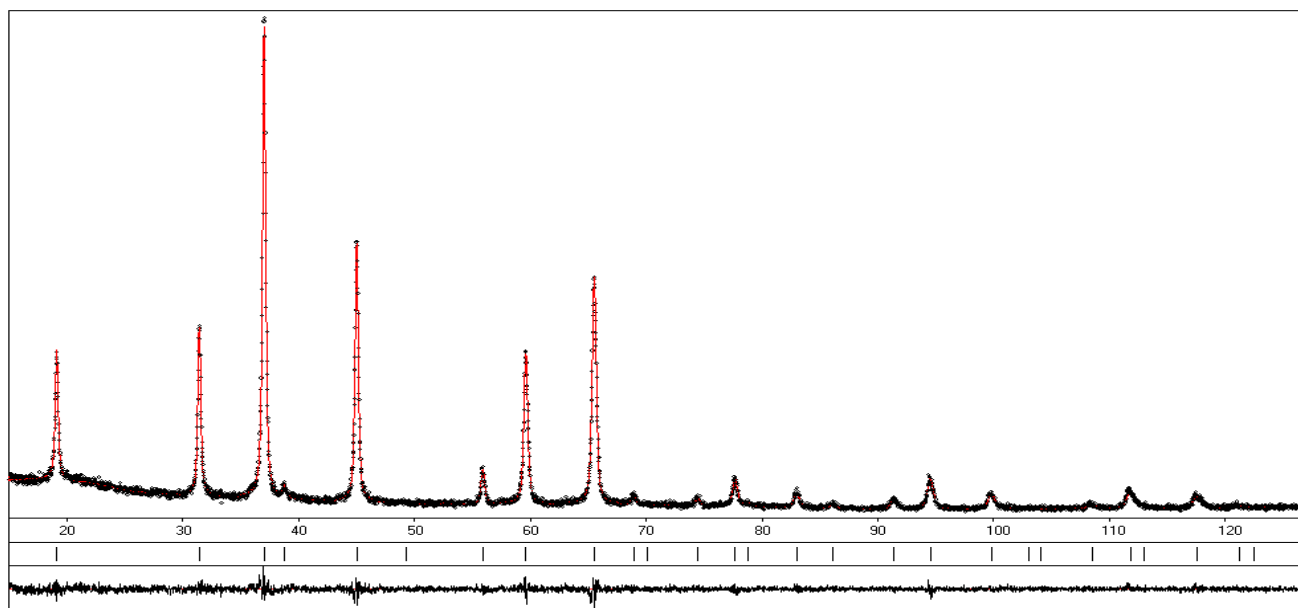


Рис. 3.28. Дифрактограма порошку шпінелі Ш-8

Таблиця 3.19

Координати атомів у комірці шпінелі

Варіант заміщення	Атом	x/a	y/b	z/c	B (is/eq)	N
1	2	3	4	5	6	7
$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Mg}$	Mg	1/8	1/8	1/8	0,82(2)	8
	Al	1/2	1/2	1/2	0,93(2)	16
	O	0,26106(7)	X	X	1,29(3)	32
$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Al}$	Mg	1/8	1/8	1/8	0,70(2)	8
	Al	1/2	1/2	1/2	0,98(2)	16
	O	0,26063(7)	X	X	1,31(3)	32
$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Mg}$ $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Al}$	Mg	1/8	1/8	1/8	0,79(3)	8
	Al	1/2	1/2	1/2	0,94(2)	16
	O	0,26114(9)	X	X	1,01(5)	32

Аналіз отриманих результатів для зразка порошку Ш-8, модифікованого іонами Zr^{4+} , дає змогу стверджувати, що останній здатний замінити тільки Mg^{2+} у

позиції Mg, що підтверджує значення $R_{\text{int}} = 0,0524$. Параметр елементарної комірки шпінелі – $8,0628(3) \text{ \AA}$, її об'єм – $524,15(5) \text{ \AA}^3$.

Координати атомів Mg, Al та O у цьому разі для шпінелі наведено в табл. 3.20.

Таблиця 3.20

Уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурі шпінелі

Атом	x/a	y/b	z/c	B (is/eq)	N
Mg 1	1/8	1/8	1/8	1,57(3)	8
Al 2	1/2	1/2	1/2	1,29(2)	16
O 1	0,2611(2)	X	X	1,72(4)	32

Уточнення позицій атомів Mg/Zr підтверджує можливість часткового заміщення Mg^{2+} у структурі шпінелі, що спричиняє утворення твердого розчину, який відповідає формулі $\text{Mg}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{Al}_2\text{O}_{4+\delta}$.

Відсотковий вміст іонів Хрому та Цирконію в досліджуваних зразках Ш-7 та Ш-8 становив 0,59, 0,82, 3,99 %(мас.) (0,23, 0,32, 1,59 %(ат.)) (для Хрому) та 1,38 %(мас.) (0,31 %(ат.)) (для Цирконію) відповідно. Основна умова досконалого ізоморфізму виконується і для $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$, і для $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Zr}^{4+}$. У цьому разі можна стверджувати про утворення твердих розчинів заміщення. Для $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Zr}^{4+}$ різниця радіусів (табл. 3.21) перевищує допустиме значення на 20 %, що взагалі виключає можливість такого заміщення в структурі шпінелі.

Таблиця 3.21

Іонні радіуси катіонів

Іон	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zr^{4+}
r, \AA [167]	0,74	0,39	0,64	0,82
r, \AA [168]	0,72	0,54	0,62	0,72

Зміни, які відбуваються в кристалічній ґратці в процесі заміщення, а також наявність у структурі шпінелі надлишку O^{2-} , впливатимуть на властивості кераміки, отриманої на основі синтезованих модифікованих порошків та будуть досліджені далі в цьому ж розділі.

Розміри частинок порошку, розраховані за формулою Шеррера (2.3) для 14 рефлексів дифрактограми, знаходяться в межах 47–52 нм. Отримані значення можуть бути дещо заниженими, оскільки цей підхід не враховує додаткового розширення максимумів, що викликане можливими мікродеформаціями (дефектами) кристалічної структури. Для того, щоб розділити вклад мікронапружень та розміру частинок у розширення рефлексів структури шпінелі, був проведений аналіз кутових залежностей розширення дифракційних максимумів методом Вільямсона-Холла. Виходячи з цих даних, середній розмір частинок порошку становив 67 нм (рис. 3.29), а значення мікронапружень – $\varepsilon = \Delta d/d = 0,06\%$. Слід зазначити, що аналіз профілю рентгенівських дифракційних максимумів є коректним за умови, що розміри зерен є меншими за 100–200 нм. Тому отримані значення можна вважати точними.

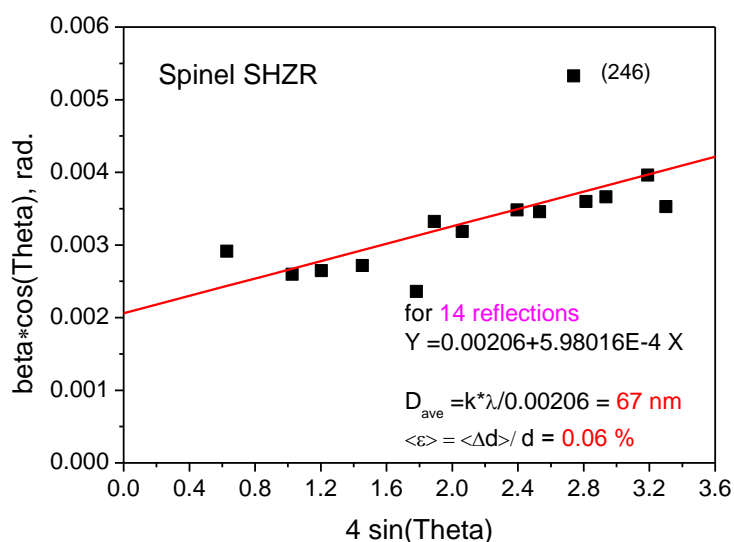


Рис. 3.29. Параметри мікроструктури порошку шпінелі методом Вільямсона-Холла

3.6.2.3. Модифікування ітрієвоалюмінієвого гранату іонами Nd^{3+} , Yb^{3+} та Ce^{4+}

Визначення фазового складу та параметрів кристалічної структури синтезованих порошків складних оксидів ітрію та алюмінію проводили методами рентгенофазового (РФА) та рентгеноструктурного (РСА) аналізу аналогічно порошкам форстериту та шпінелі. Результати проведених досліджень наведено у табл. 3.22.

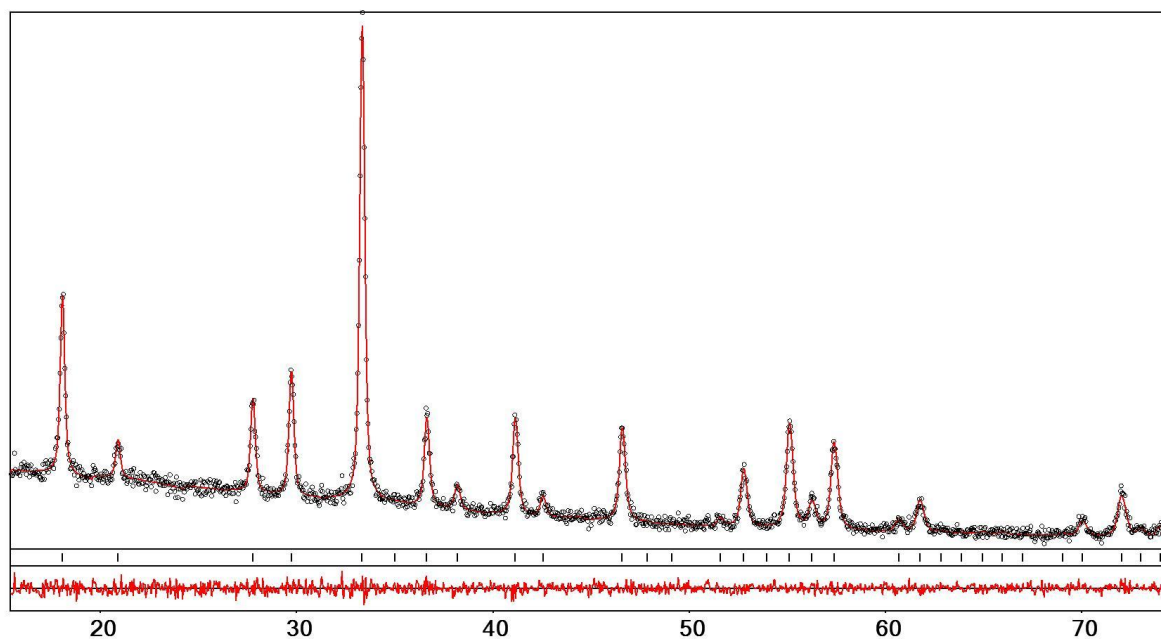
Таблиця 3.22

Фазовий склад, кристалографічні та мікроструктурні характеристики порошків гранату

Зразок	Вид та вміст модифікуючого додатку	Фазовий склад	Параметр комірки, Å	D , нм	$\langle \varepsilon \rangle = \langle \Delta d \rangle / d$, %
1	2	3	4	5	6
Г-4	-	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	12.012(1)	60	0.021
Г-5	Nd^{3+} , 1.0 %(ат.)	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	12.025(1)	495	0.184
Г-6	Yb^{3+} , 10.0 %(ат.)	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ + $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ + Y_2O_3			
Г-7	Ce^{4+} , 0.1 %(ат.)	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	12.022(1)	142	0.131
	еталонні				
	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF 33-40)		12.009		
	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF 79-1892)		12.016		

Зразки Г-4, Г-5 та Г-7 є однофазними і містять одну кристалічну фазу зі структурою ітрієвоалюмінієвого гранату (рис. 3.30). Слідів інших кристалічних фаз не виявлено.

а)



б)

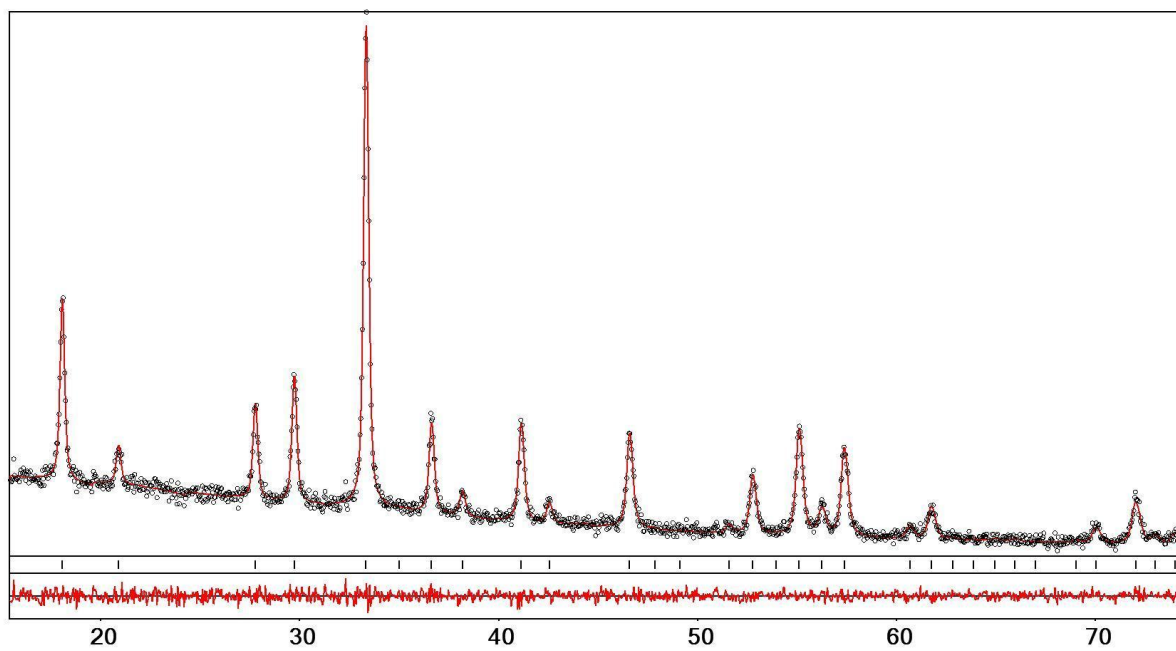
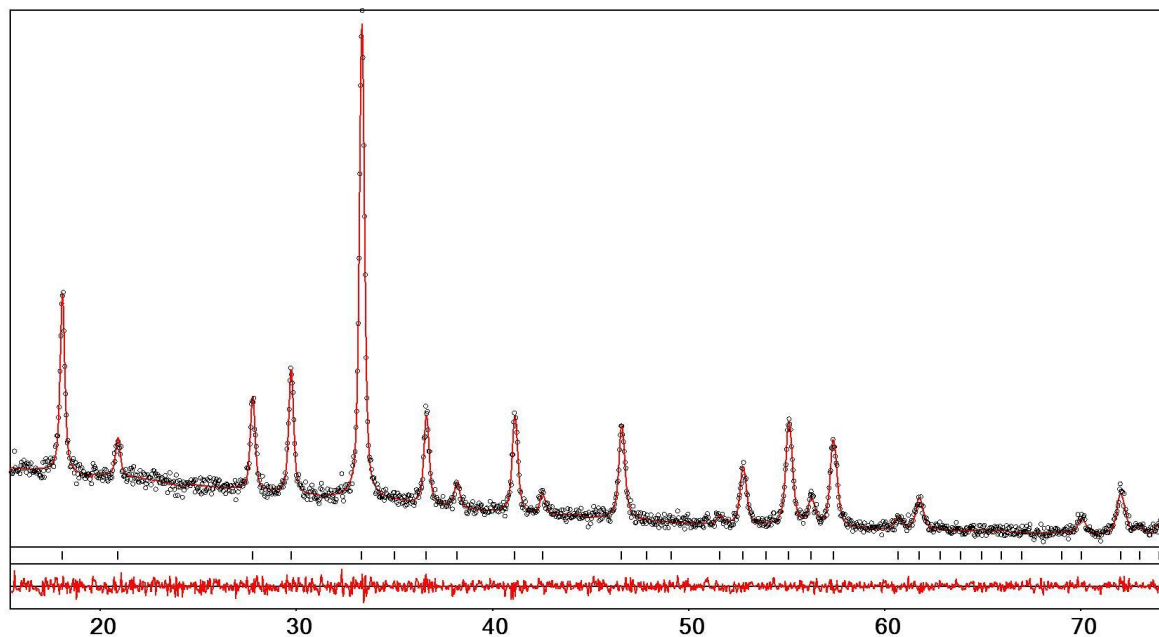


Рис. 3.30. Дифрактограми зразків: а – Г-4; б – Г-5; в – Г-7

продовження рис. 3.30

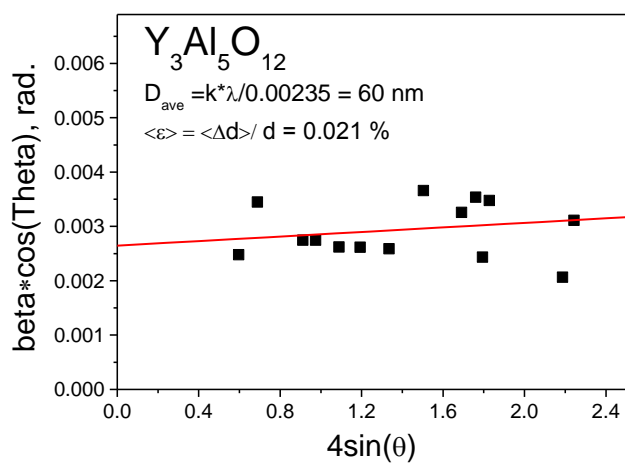
в)



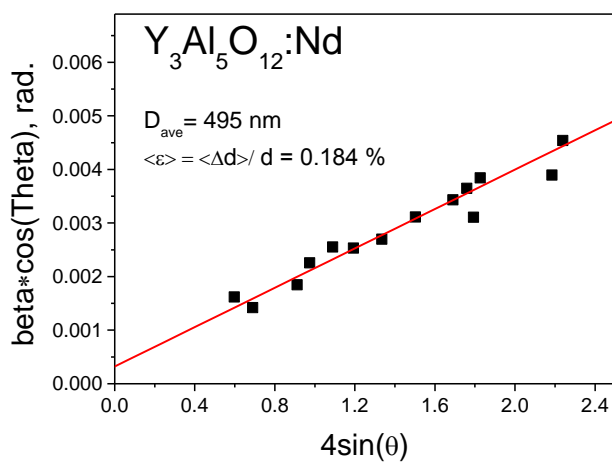
Порівняння отриманих значень параметрів елементарних комірок між собою та з літературними даними для $Y_3Al_5O_{12}$ ($a=12.009$, PDF 33-40, $a=12.016$, PDF 79-1892) свідчить про входження іонів Неодиму та Церію у структуру $Y_3Al_5O_{12}$ у зразках Г-5 та Г-7, відповідно. У зразку Г-6, крім фази гранату $Y_3Al_5O_{12}$, виявлено ітербію алюмінат $Yb_4Al_2O_9$ із моноклінною структурою та ітрію оксид Y_2O_3 . Із аналізу кутових залежностей розширення дифракційних максимумів методом Вільямсона-Холла (рис. 3.31) встановлено середні розміри кристалітів, які змінюються від 60 нм у зразку Г-4 до 500 нм у зразку Г-5, а також мікронапружень (табл. 3.22). Суттєве зростання останніх у модифікованих зразках, порівняно із „чистим” ІАГ також опосередковано свідчить про входження модифікуючого іону у структуру $Y_3Al_5O_{12}$.

У результаті проведених досліджень, використовуючи цитратну золь-гель технологію, отримано нанодисперсний монофазний порошок ІАГ. Введення в склад золю іонів рідкісноземельних металів дає змогу отримати порошки ІАГ з модифікованою структурою. При модифікуванні іонами Nd^{3+} і Ce^{4+} – порошок однофазний. У випадку немодифікованого порошку ІАГ параметри його комірки практично співпадають із даними ICDD.

а)



б)



в)

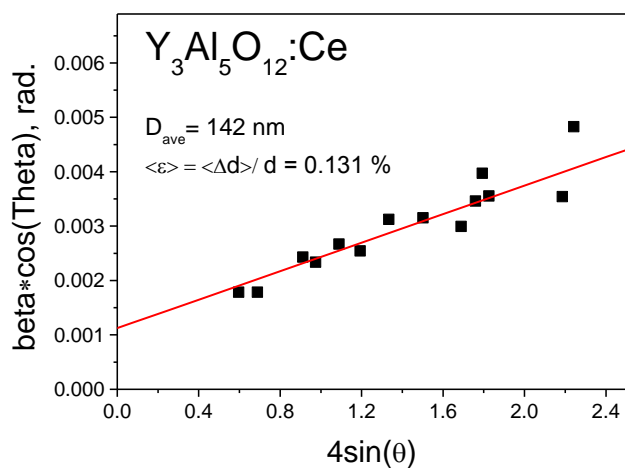


Рис. 3.31. Параметри мікроструктури методом Вільямсона-Холла зразків ІАГ:

а) немодифікованого; б) модифікованого Nd³⁺; в) модифікованого Ce⁴⁺

3.6.3. Дослідження структурних особливостей кераміки на основі модифікованого форстериту

При “описі” характеристик структури, властивої для кераміки та різноманітних технологій її отримання, існує певна проблема, вирішення якої можливе при використанні методу імпедансної спектроскопії. Ідентифікація механізмів провідності, порівняння омичних і діелектричних параметрів модифікованої форстеритової кераміки, а також співставлення отриманих результатів із результатами мікроструктурних досліджень дають змогу “описати” її властивості, що є метою цього етапу роботи.

3.6.3.1. Спектри імпедансу форстериту, модифікованого іонами Cr^{3+} , Y^{3+} та Zr^{4+}

Імпеданс – це характеристика елемента електричного кола, який перешкоджає протіканню змінного струму при 1 кГц. Оскільки ця величина залежить від частоти, то його слід вимірювати для повного частотного діапазону із дуже малим відхиленням.

На рис. 3.32 показано експериментально отриманий за кімнатної температури спектр імпедансу кераміки $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$.

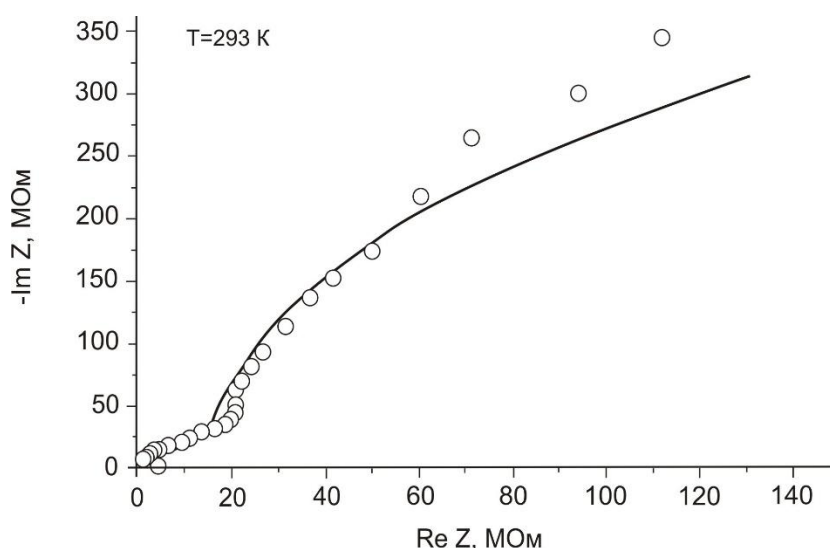


Рис. 3.32. Спектр повного імпедансу кераміки $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$

(овали – експериментальні точки, суцільна лінія – спектр модельований методом еквівалентних електричних кіл)

У цілому, вигляд імпедансного спектру досліджуваної сполуки є типовим для мікро- та наноструктурованої кераміки. Так, наприклад, у роботах [347, 348] показано, що такий спектр коректно інтерпретувати як суперпозицію двох півкіл на комплексній площині, кожне з яких відповідає певній електричній ланці. Насамперед, це пов'язано з тим, що в мікро- чи наноструктурованому полікристалічному матеріалі слід враховувати процеси двох типів: перенесення заряду в об'ємі та ефекти на границях між окремими зернами. Останні відіграють особливо значну роль, коли розміри зерен зменшуються до субмікронних масштабів, адже тоді суттєво зростає частка атомів, які фактично можуть вважатися поверхневими. Це, своєю чергою, призводить до того, що ентальпія такої системи зерен відрізнятиметься від енергії монокристалічного матеріалу того самого складу. Крім того, як показують теоретичні оцінки [348], середній вільний об'єм є більшим біля границь розділу зерен, що сприяє зростанню рухливості атомів чи іонів, які забезпечують електричний транспорт.

Отже, виходячи з реальної структури досліджуваних об'єктів, за результатами проведеного моделювання методом еквівалентних кіл із використанням спеціалізованого програмного забезпечення, зазначеного в розділі 2, встановлено, що електричне коло, якому відповідає спектр імпедансу кераміки $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$, – це послідовне з'єднання двох паралельних RC-ланок (рис. 3.33).

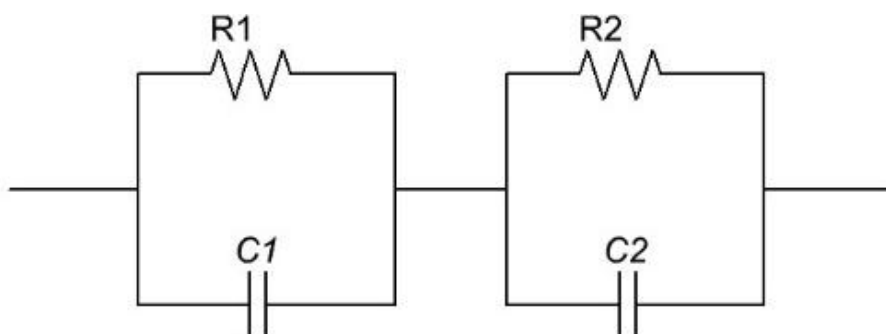


Рис. 3.33. Еквівалентна схема заміщення зразків досліджуваної кераміки

Ланка R_1C_1 описує процеси в об'ємі зерен нанокристалічного матеріалу, а R_2C_2 – поведінку міжфазових границь. Об'ємна провідність, таким чином, характеризується величиною $1/R_1$ (з урахуванням геометричного фактора), а

процеси перенесення заряду на міжзернових границях – величиною $1/R_2$. Визначені методом найменших квадратів відповідні числові значення становлять $R_1 = 960 \pm 150$ МОм, $R_2 = 15 \pm 3$ МОм. Було проаналізовано також ємнісні характеристики полікристалічної структури, про що буде йти мова в п. 3.6.3.2 цього розділу.

Результати вимірювання та моделювання спектрів імпедансу форстеритової кераміки з іншим додатком, а саме, Y^{3+} , наведено на рис. 3.34.

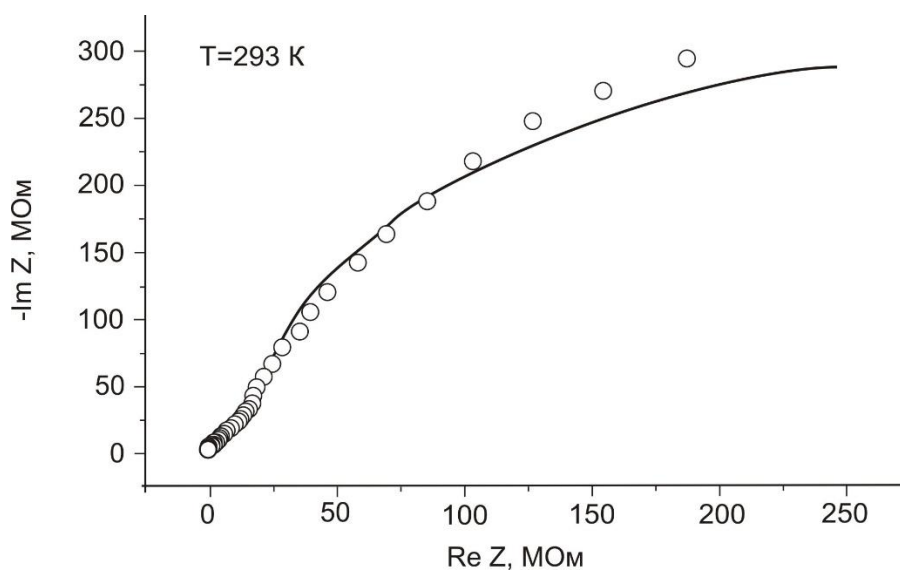


Рис. 3.34. Спектр повного імпедансу кераміки $Mg_2SiO_4:Y^{3+}$

(овали – експериментальні точки, суцільна лінія – спектр модельований методом еквівалентних електричних кіл)

Із порівняння даних рис. 3.32 та рис. 3.34 випливає, що якісних відмінностей між спектрами імпедансу форстеритової кераміки, модифікованої іонами Хрому та Ітрію, не спостерігається. Іншими словами, для опису електричного транспорту в $Mg_2SiO_4:Y^{3+}$ можна застосувати схему, наведену на рис. 3.33. Результати моделювання експериментального спектру з використанням такої чотириелементної схеми відображено суцільною кривою на рис. 3.34. Натомість, як і слід було очікувати, активування іншими іонами змінює величину провідності в об'ємі зерен матеріалу, про що можна судити з отриманих значень опору $R_1 =$

590±50 МОм. Варто зауважити, що опір міжзернових границь залишається при цьому практично незмінним – $R_2 = 15 \pm 1$ МОм.

Для того, щоб глибше з'ясувати механізм впливу іонів різної природи на величину електропровідності, в досліджуваному частотному діапазоні було досліджено ще один зразок форстеритової кераміки, активованої іонами Цирконію Zr^{4+} .

На рис 3.35 наведено дані про дійсну та уявну складові імпедансу нанокристалічного зразка $Mg_2SiO_4:Zr^{4+}$ і відповідний модельний спектр, отриманий у результаті розрахунків імпедансу схеми на рис. 3.32.

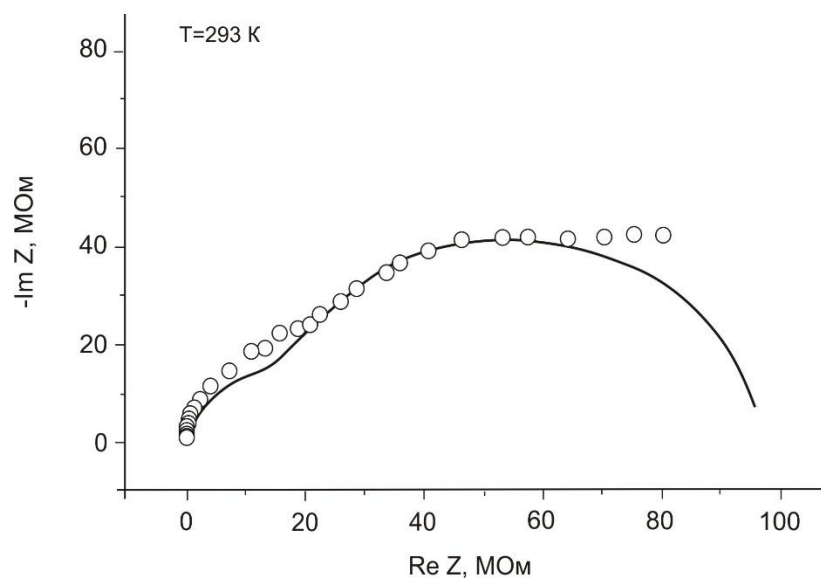


Рис. 3.35. Спектр повного імпедансу кераміки $Mg_2SiO_4:Zr^{4+}$

(овали – експериментальні точки, суцільна лінія – спектр модельований методом еквівалентних електричних кіл)

Як видно з рис. 3.35, структура імпедансного спектру зберігається, тобто електричний транспорт, як і в двох попередніх випадках, може бути задовільно описаний еквівалентною схемою, яка складається з двох паралельних ланок “опір-ємність”. Знову ж таки, треба відзначити, що суттєво змінюється об’ємна провідність ($R_1 = 80 \pm 10$ МОм), тоді як міжзерновий внесок залишається на тому самому рівні ($R_1 = 15 \pm 3$ МОм). Більш детально це питання буде обговорено в п. 3.6.3.2.

3.6.3.2. Порівняльний аналіз спектрів імпедансу та результатів їхнього моделювання

Із результатів, наведених у п. 3.6.3.1, випливає, що досліджувані керамічні зразки форстериту виявляють як подібні, так і відмінні властивості. Так, домінуючими складовими діаграм Найквіста для всіх трьох сполук є два півкола, яким, у термінології еквівалентних схем, відповідає паралельне з'єднання опору та ємності (див. рис. 3.33). Вище зазначалося, що ланка R_1C_1 описує процеси електричного транспорту в об'ємі мікрочастини зерен, а процеси в міжзернових границях описуються паралельним з'єднанням елементів R_2 і C_2 . Тобто можна говорити про те, що механізм провідності в модифікованих зразках форстериту є подібний. Для співставлення конкретних електричних властивостей вивчених сполук, розглянемо порівняльну таблицю 3.23, в якій наведено параметри елементів еквівалентних схем для трьох досліджуваних матеріалів.

Таблиця 3.23

Омічні параметри форстеритової модифікованої кераміки

Зразок	R_1 , МОм	C_1 , Ф	R_2 , МОм	C_2 , Ф
$Mg_2SiO_4:Y^{3+}$	590 ± 50	$(4,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	15 ± 1	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
$Mg_2SiO_4:Cr^{3+}$	960 ± 150	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	15 ± 3	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
$Mg_2SiO_4:Zr^{4+}$	80 ± 10	$(5,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	15 ± 3	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$

Згідно даних табл. 3.23, форстерит, модифікований іонами Zr^{4+} , виявляє найбільше значення об'ємної провідності σ ($\sigma \sim 1/R_1$), яке приблизно в 10 разів перевищує відповідне значення для зразків $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}$. Можна було б припустити, що значення об'ємної провідності напряму залежить від іонного радіуса модифікуючої домішки. Проте, аналізуючи літературні дані [349], можна зробити висновок, що насправді висока провідність забезпечується не лише найменшим іонним радіусом модифікатора, оскільки для Zr^{4+} він становить 84 пм, тобто більше, ніж для Cr^{3+} (62 пм), але менше, ніж для Y^{3+} (102 пм). Об'ємні

ємнісні характеристики зазначених у таблиці матеріалів слабо залежать від типу домішки, тому, найбільш ймовірно, визначаються формою та розмірами зерен.

Щодо електричних характеристик міжзернової структури досліджених зразків форстериту, то, як видно з табл. 3.23, опір міжзернових границь є майже ідентичним у всіх трьох випадках. Це опосередковано підтверджує ідентичність морфології структур, отриманих за однаковою керамічною технологією. Міжзернова ємність незначно відрізняється для зразків, модифікованих іонами Ітрію. Можлива природа цієї відмінності буде обговорена в п. 3.6.3.3.

Оперуючи даними про дійсну та уявну складові імпедансу на різних частотах та використовуючи формули (2.1) і (2.2), можна отримати частотну залежність діелектричних втрат. Такі залежності для $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Y}^{3+}$, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ та $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Zr}^{4+}$ наведено на рис. 3.36.

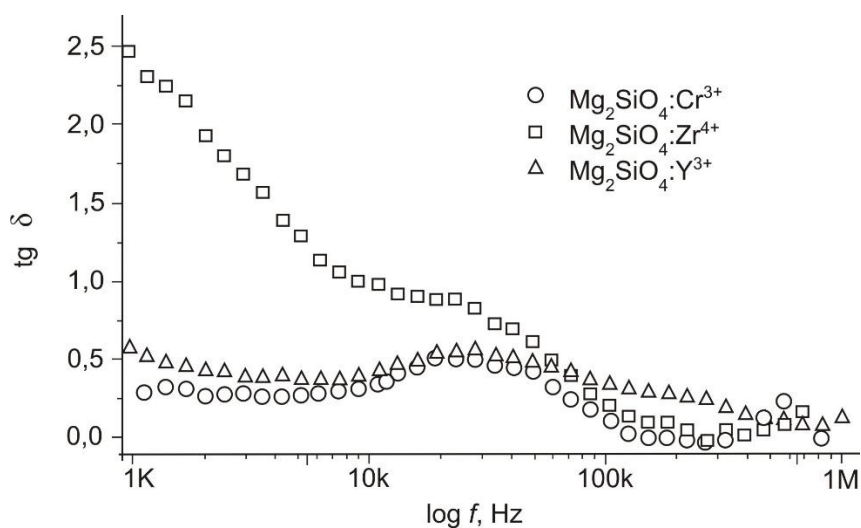


Рис. 3.36. Частотна залежність тангенса діелектричних втрат для модифікованої форстеритової кераміки

Великі значення діелектричних втрат на низьких частотах пов'язані з процесами релаксації провідності. У зв'язку з цим, для зразка, активованого цирконієм, який має найбільшу об'ємну провідність, спостерігаємо найінтенсивніший пік $\text{tg } \delta$ за частот, менших за 10 кГц. Зі зростанням частоти тангенс втрат поступово спадає. При цьому в околі 20 кГц для усіх зразків проявляється локальний пік, ймовірно пов'язаний із релаксацією міжзернової

провідності. В діапазоні частот 100 кГц – 1 МГц найбільші діелектричні втрати спостерігаються у форстеритовій кераміці, модифікованій ітрієм.

У пункті 3.6.3.3 буде проаналізовано морфологічні особливості структури форстеритової кераміки та її можливий вплив на електричні властивості.

3.6.3.3. Фрактальність наноструктур та її зв'язок зі спектрами імпедансу

При “описі” характеристик структури, властивої для кераміки та різноманітних технологій її отримання, існує певна проблема. Відомо [350], що схожі структури, як правило, мають фрактальну природу, однак робіт, які стосуються визначення фрактальної розмірності пористої структури в таких матеріалах, практично немає. Тому метою цього етапу роботи є визначення фрактальної розмірності поверхневих структур форстеритової модифікованої кераміки.

Із метою підтвердження гіпотез, сформульованих на підставі результатів імпеданс-спектроскопії матеріалів, які вивчалися, а саме, підтвердження ідентичності морфології структури отриманої кераміки незалежно від додатка-активатора, було проведено додаткові дослідження – аналіз СЕМ зображень структури досліджуваної кераміки в рамках фрактального підходу. Візуально найбільша відмінність спостерігалася між структурою зразків, модифікованих Sr^{3+} та Y^{3+} . Тому їхні мікрофотографії було вибрано для порівняльного аналізу. Для розрахунків було застосовано спеціалізоване програмне забезпечення Fractalyse 2.4 (www.fractalyse.org).

Як відомо, електронно-мікроскопічні зображення, в силу специфіки методу, можуть містити шуми. У зв'язку з цим для отримання якісних СЕМ мікрофотографій та їхнього кількісного аналізу потрібна спеціальна цифрова обробка. До такої обробки відносяться [349, 351, 352]:

- згладжування зображення шляхом заміни яскравості зображення в кожній точці усередненим значенням величин яскравості в деякому околі цієї точки;

- медіанна фільтрація, тобто побудова для заданої точки варіаційного ряду з яскравостей деякого набору сусідніх точок зображення та подальша заміна

яскравості цієї точки на значення елемента, що займає центральне положення в цьому ряді.

На рис. 3.37 *а, б* наведено аналізовані СЕМ-зображення досліджуваних зразків після попереднього термічного оброблення за температури 1400 °С.

Числові характеристики зернистої структури кераміки отримували розрахунком фрактальної розмірності обох матеріалів [353], яку визначали методом підрахунку боксів (Box-counting) [350]. Вихідними даними для розрахунків слугували мікрофотографії, наведені на рис. 3.37.

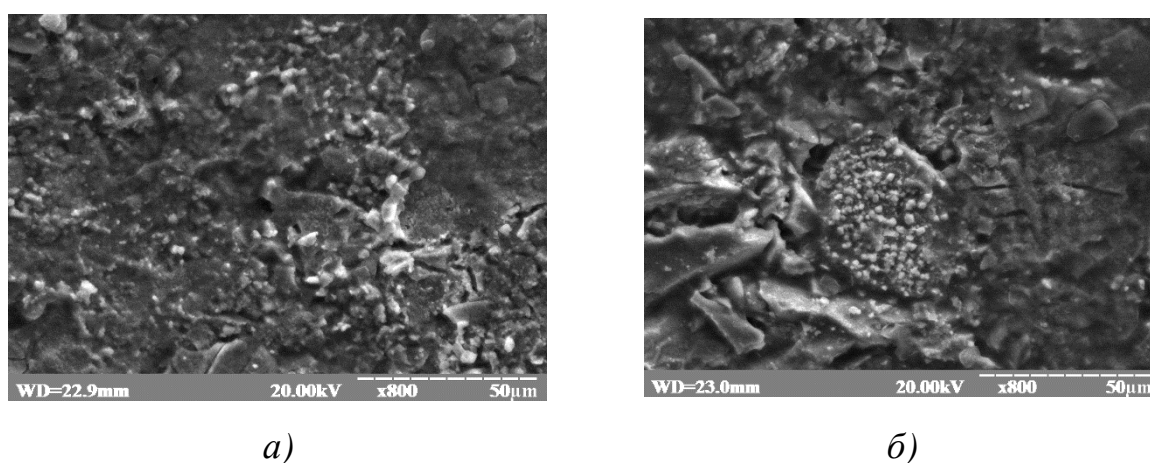


Рис. 3.37. Мікрофотографії досліджуваних зразків ($T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$):

а – $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$; *б* – $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Y}^{3+}$

Першим етапом розрахунків було отримання гістограм вхідних зображень, тобто розподілу пікселів кожного зображення за яскравістю. Яскравість окремого пікселя визначається цілим числом у межах від 255 (білий) до 0 (чорний). Другий етап у процедурі визначення фрактальної розмірності матеріалу – вибір порогової яскравості та бінаризація, тобто перехід до зображення, яскравість пікселів якого може набувати лише двох значень. Ці два етапи, застосовані по відношенню до двох вихідних мікрофотографій наведено на рис. 3.38.

На бінарному зображенні зёрна відображаються білим кольором. Границі зерен формуються пікселями, різниця яскравостей між якими відрізняється від нуля. Точне положення порогу на гістограмі вибирали з міркувань максимальної відповідності бінарного зображення реальній структурі міжзернових границь.

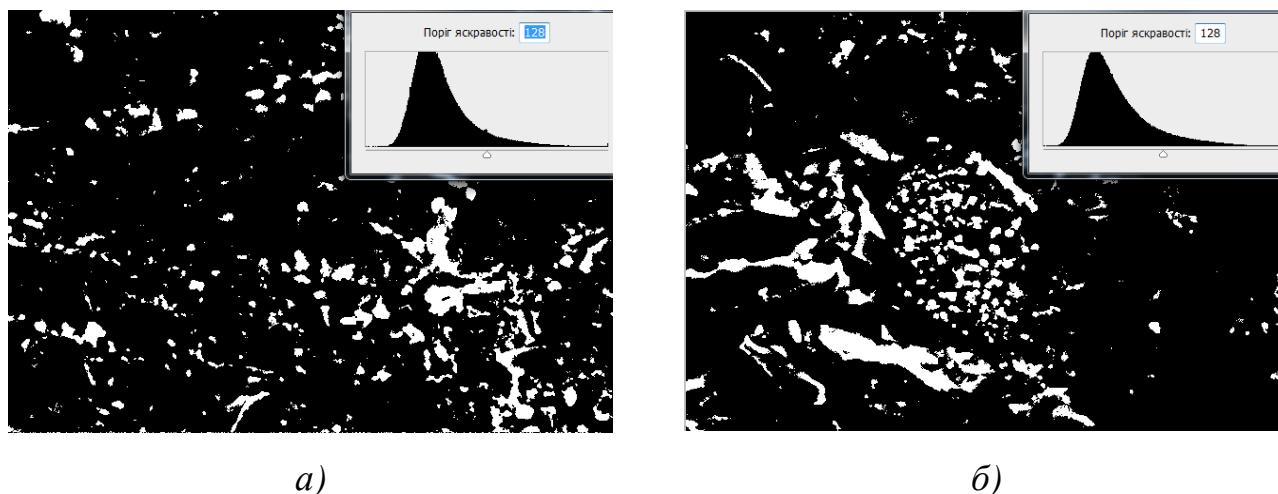


Рис. 3.38. Гістограми мікрофотографій з порогом яскравості $P = 128$

Слід звернути увагу на присутність у структурі форстериту, модифікованого Y^{3+} , агломератів із розміром, суттєво більшим за середній розмір зерна. Такі утворення можуть бути причиною дещо більшої, порівняно з іншими зразками, міжзернової ємності кераміки $Mg_2SiO_4:Y^{3+}$ (табл. 3.23).

Далі на бінарне зображення накладали сітку, розмір комірок якої змінювався від 1×1 до 16×16 пікселів. Для сітки із заданим розміром комірок вираховувалася кількість квадратів, що містили граничні точки. Безпосередньо фрактальна розмірність D визначалася як тангенс кута нахилу прямої, побудованої за формулою

$$\ln N = D \ln\left(\frac{1}{a}\right), \quad (3.1)$$

де a – розмір сторони квадрата сітки, N – кількість квадратів, що містять точки границь розділу “зерна – міжзерновий простір”.

Логарифмічні побудови на основі формули 3.1, з яких методом лінійної регресії визначено фрактальні розмірності D структури форстериту, модифікованого Cr^{3+} та Y^{3+} , наведено на рис. 3.39.

Для порогу яскравості, при якому на бінарному зображенні найкраще відтворюється реальна структура міжзернових границь, за даними рис. 3.39 було отримано такі значення фрактальної розмірності кристалічної структури: $D = 1,91 \pm 0,02$ для $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}$ та $D = 1,93 \pm 0,02$ для $Mg_2SiO_4:Y^{3+}$.

Ці результати, які перекриваються в межах похибки обчислення, вказують на мінімальні морфологічні відмінності в структурі форстеритової кераміки з різними іонами-модифікаторами та підтверджують дані імпедансної спектроскопії, з яких вище було зроблено висновок про подібні електричні властивості міжзернових інтерфейсів у $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ та $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Y}^{3+}$.

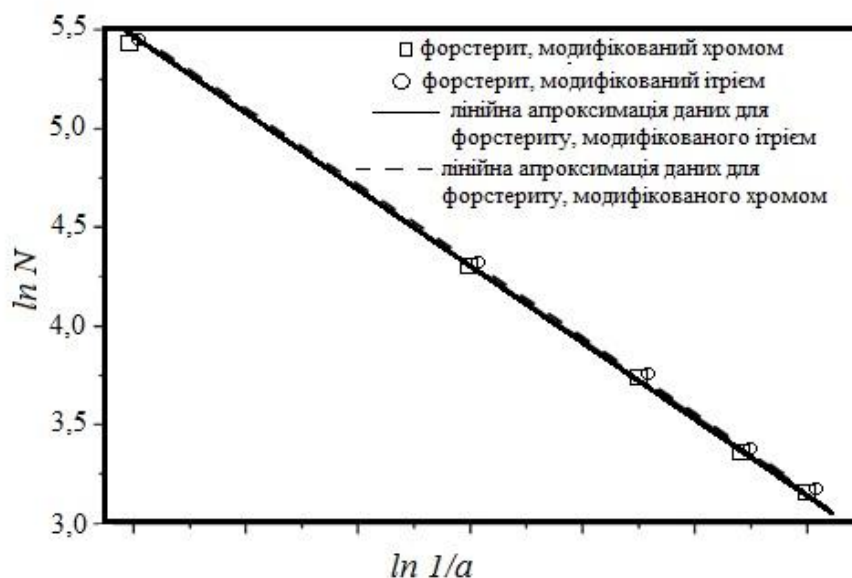


Рис. 3.39. Побудови логарифмічних залежностей для визначення числових значень фрактальної розмірності структури модифікованої форстеритової кераміки

3.7. Висновки

1. Експериментально встановлено, що суттєвий вплив на процес гелеутворення розчинів має аніонний залишок солей. Так, для введення іонів Mg^{2+} найбільш ефективним є $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. У цьому разі порошок після сушіння гелю є рентгеноаморфним, а тривалість гелеутворення найменша.

2. Використання цитратної кислоти як гелеутворюючого агента в системах $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ не дає змоги встановити певні закономірності процесу гелеутворення розчинів через високу його швидкість.

3. Комплексні результати рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів підтверджують доцільність використання мінералізуючих добавок, а саме розчин H_2SiF_6 , який здійснює більш ефективну дію, порівняно з порошком MgF_2 ,

оскільки в першому випадку реакції між компонентами відбуваються в розчині на молекулярному рівні. Як наслідок термічні процеси повністю завершуються до 900 °С, зсуваючи екзоэффекти в область нижчих температур, що є наслідком впровадження іонів F⁻ у структуру форстериту.

4. Уточнення позицій атомів Mg/Cr, Mg/Y, Mg/Zr показали, що іони Cr³⁺ і Zr⁴⁺ частково заміщають Mg²⁺ у позиції Mg2. Можливе також і часткове входження іонів Y³⁺. У результаті розрахунків встановлено, що відсотковий вміст іонів Хрому, Ітрію та Цирконію в досліджуваних зразках становив 1,18, 0,59 та 2,47 %(мас.) відповідно. При цьому утворюються тверді розчини заміщення, які відповідають формулам Mg_{1,97}Cr_{0,03}SiO_{4+δ}, Mg_{1,99}Y_{0,01}SiO_{4+δ} та Mg_{1,96}Zr_{0,04}SiO_{4+δ} відповідно. Оцінка розмірів частинок порошку форстериту за методом Шеррера показала, що вони знаходяться в межах 35–40 нм.

5. Для порошоків шпінелі, модифікованої іонами Cr³⁺ та Zr⁴⁺ (Ш-7 та Ш-8) зафіксовано вміст Cr³⁺ 0,59, 0,82, 3,99 %(мас.) та Zr⁴⁺ 1,38 %(мас.) відповідно.

Уточнення позицій атомів Mg/Cr, Al/Cr та Mg/Zr показали можливість часткового заміщення Mg²⁺ та Al³⁺ на Cr³⁺ чи Mg²⁺ на Zr⁴⁺ у структурі шпінелі з утворенням твердих розчинів заміщення складу Mg_{0,96}Cr_{0,04}Al_{1,94}Cr_{0,06}O_{4+δ} і Mg_{0,98}Zr_{0,02}Al₂O_{4+δ} відповідно. Розраховані розміри частинок порошку знаходяться в межах 47–52 нм.

6. У випадку модифікування порошку гранату Y₃Al₅O₁₂ іонами Nd³⁺, Yb³⁺ та Ce⁴⁺ при порівнянні параметрів елементарних комірок між собою можна стверджувати про входження іонів Nd³⁺ та Ce⁴⁺ у структури гранату. Середній розмір кристалів складає від 60 нм для чистого гранату до 500 нм, модифікованого Nd³⁺. Збільшені значення мікронапружень порівняно з чистим порошком гранату свідчить про входження цих іонів в його структуру.

7. За допомогою імпедансної спектроскопії запропоновано еквівалентну схему заміщення, яка задовільно моделює процеси електричного транспорту в трьох типах зразків форстеритової кераміки з різними іонами-активаторами. На підставі запропонованої схеми розділено об'ємну провідність досліджуваних матеріалів та провідність інтерфейсних границь “зерно – міжзерновий простір”.

Встановлено числові значення омічних параметрів, які вказують на ідентичні електричні властивості міжзернових границь та відмінності у величині об'ємної провідності для форстериту, модифікованого різними іонами. Показано, що найбільшою об'ємною провідністю σ із досліджених типів зразків характеризується форстеритова кераміка $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Zr}^{4+}$ та доведено, що величина радіусу іона-модифікатора не є визначальним фактором для збільшення σ . Отримано частотні залежності діелектричних втрат у діапазоні 1–2 МГц.

8. Результати досліджень опубліковані в [307, 308, 310, 311, 315–318, 322, 323, 332–334, 342, 343, 345, 346, 354–362].

РОЗДІЛ 4

ПОВЕРХНЕВЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОРОШКІВ ТИТАНУ(IV) ОКСИДУ ІМПЛАНТАЦІЄЮ ІОНАМИ СУЛЬФУРУ

Упродовж останніх десятиліть значна увага дослідників зосереджена на розробленні перспективних технологій нанокристалічних оксидних матеріалів. Серед них домінує титану(IV) оксид, високодисперсні порошки якого успішно використовуються для виготовлення газових сенсорів, функціональної діелектричної кераміки, барвників та ін. Такий інтерес до щораз ширшого застосування TiO_2 зумовлено його нерозчинністю у кислотах та високою хімічною стабільністю. Проте велику перспективу TiO_2 пов'язують з його високою фотокаталітичною здатністю, яка дає змогу реалізовувати низку фізико-хімічних процесів з утворенням нетоксичних продуктів. Властивості TiO_2 залежать від його структурно-морфологічних особливостей та хімічних різновидностей, що, своєю чергою, залежать від технологічних умов синтезу та поверхневих модифікацій.

Серед багатьох методів підвищення активації TiO_2 є іонна імплантація (її ще називають допуванням).

Іонна імплантація відноситься до хімічного модифікування і використовується в широких масштабах у виробництві мікроелектронних пристроїв і сьогодні привертає значну увагу завдяки можливості підвищення зносу і корозійної стійкості поверхневих шарів матеріалу. Важливо наголосити, що іонна імплантація – це не метод нанесення покриття; атоми вихідного матеріалу завжди складають основу шару, який імплантують. В цьому методі іонні частинки імплантуються в поверхню без нарощування будь-якого додаткового шару, що спостерігається при електроосажденні, гальваніці та ін. Іонна імплантація відрізняється також і від дифузійних процесів, таких як навуглецювання і азотування, які теж пов'язані із введенням чужорідних частинок в поверхневі шари, але обмежені дифузійним механізмом або межею розчинності до деяких домішок впровадження (на відміну від іонної імплантації) [363].

4.1. Обґрунтування та вибір сировинних компонентів для синтезу S-TiO₂

Синтез титану(IV) оксиду в промислових чи лабораторних умовах переважно зводиться до отримання на проміжній стадії титану(IV) гідроксиду (ТГ), який за складом відповідає ортотитановій або метатитановій кислоті [364].

У випадку золь-гель синтезу TiO₂, модифікованого Сульфуром, найбільш можливим варіантом отримання ТГ, а саме ортотитанової кислоти, є гідроліз солей титану, оскільки такий метод, порівняно із методами осадження і розкладання лужних титанатів, не призводить до наявності в кінцевому продукті оксидів, гідроксидів чи солей лужних металів.

Найбільш легко гідролізуються титанорганічні сполуки, наприклад тетраетери Ti(OR)₄, де R = -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉ тощо [365, 366].

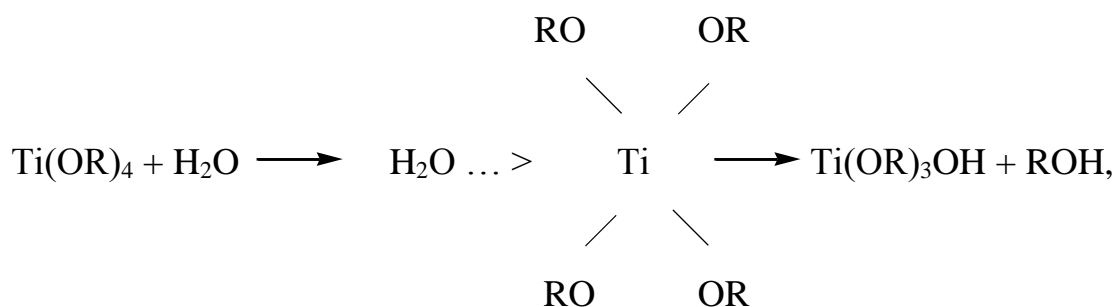
Властивості алкоголятів титану полімеризуватися під впливом води або монокарбонних кислот за звичайних умов, а також під час кип'ятіння або нагрівання до високих температур, обумовлює використання їх в промисловості.

Під час дії води на титанові етери вони гідролізують. Автори [367] стверджують, що гідроліз останніх відбувається із розриванням зв'язку між титаном і киснем, а не карбон – киснем.

Стійкість титанових етерів до гідролізу і його швидкість залежать як від природи, так і від будови RO- груп [368–370]. За даними [365, 371] ароматичні титанетери більш стійкі до гідролізу порівняно із аліфатичними, а тетраалкоксититани з ізомерними радикалами гідролізуються найлегше.

У більшості робіт для синтезу S-TiO₂ використовують титану ізопропоксид [172–174], титану тетрабутилат (ТБТ) [94, 176, 372] та титану хлорид [93, 170, 177, 178].

Швидкість гідролізу ТБТ збільшується з підвищенням температури та зі збільшенням співвідношення вода : титанат. Вважають, що гідроліз етерів титану відбувається через стадію утворення проміжного координаційного комплексу,



який розкладається на спирт і оксиетер. Останній неможливо виділити, оскільки він миттєво реагує з іншою молекулою оксиетеру, утворюючи при цьому конденсований етер:



Співвідношення вода : титанат впливає не тільки на швидкість гідролізу ТБТ, але і на його ступінь гідролізу та будову продуктів реакції. За умови співвідношення вода : титанат = 1 : 1 полімер, як видно, має лінійну структуру. Надлишок води сприяє утворенню полімерів із тривимірною структурою.

Для повного гідролізу ТБТ слід витримувати молярне співвідношення вода : титанат $\sim (2,25-3,0) : 1,0$.

Вибір розчинника для ТБТ має велике значення, оскільки природа розчинника, поверхневий натяг, температура кипіння і тиск пари над ним за кімнатної температури визначає хід реакції в розчинах і процеси структуроутворення. Застосовувати розчинники із температурою кипіння нижче 60 °С недоцільно, оскільки внаслідок швидкого випаровування розчинника з поверхні розчину відбувається зміна його концентрації в об'ємі. Якщо ж температура кипіння розчинника більша 130 °С, внаслідок повільного випаровування розчин погано висихає, гелеутворення відбувається в середовищі великої кількості розчинника і виникають неоднорідності, які можуть призвести до утворення неоднакових і великих за розмірами частинок.

Розчинність вихідних компонентів (ТБТ, вода) у розчиннику, який використовується, впливає на будову і склад продуктів реакції. Якщо в ньому добре розчиняється ТБТ і погано – вода (хлоровані і ароматичні вуглеводні), то реакція гідролізу і поліконденсації ТБТ, аж до утворення гелю, відбувається швидко. Тому вміст у таких системах більше одного еквіваленту води призводить

до утворення полімеру з тримірною структурою і високим ступенем зшивання. Це, ймовірно, може призводити до агломерування частинок ще на стадії приготування розчину.

Надлишок води в концентрованих (більше 0,2 М) розчинах обумовлює гелеутворення, тоді як в розбавлених (менше 0,1 М) – осадження продуктів гідролізу ТБТ у вигляді рихлого осаду.

Якщо в розчиннику добре розчиняється і ТБТ, і вода (спирти, діетиловий етер), утворені конденсовані продукти мають циклічну або циклолінійну будову і, внаслідок цього подальший гідроліз сповільнюється. Це є позитивною характеристикою, оскільки до гідролізату ТБТ можна додавати водний розчин інших речовин із метою регулювання хімічного складу кінцевого продукту.

Відмінними властивостями характеризуються розчини ТБТ у нижчих спиртах (C_2 – C_4). За даними [373] найбільш стабільними є розчини ТБТ в етанолі та бутанолі концентрацією 0,1 М і нижче. У ці розчини можна вводити більше двох еквівалентів води, а гелеутворення при цьому не спостерігається.

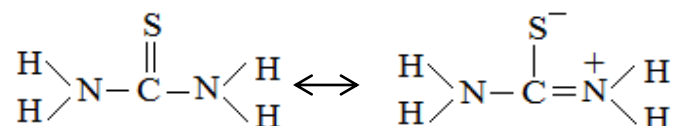
Отже, сповільнення процесу гелеутворення в розбавлених розчинах ТБТ за умови використання як розчинників бутанолу та етанолу, пояснюється низкою чинників, серед яких найбільш суттєвими є:

- утворення циклічних сполук, стійких до подальшого гідролізу;
- відсутність прямої залежності швидкості і глибини перебігу гідролізу від співвідношення вода : ТБТ;
- попередження утворення хімічних зв'язків між окремими агрегатами шляхом розбавлення розчинів, і, як наслідок, запобігання агломерації.

Щодо сульфурвмісної сировини для модифікування титану(IV) оксиду, то в літературі немає чіткого обґрунтування вибору тієї чи іншої речовини. Об'єднуючою особливістю для всіх сульфурвмісних речовин, які використовують для синтезу, є наявність іонів Сульфуру в ступені окиснення -2 (тіосечовина, титану сульфід, сірководень, амонію тіоціанат тощо) [171–176, 178, 180, 181]. Очевидно, це обумовлено, можливістю заміни O^{2-} на S^{2-} на початковій стадії синтезу. Використання таких сполук у деяких роботах [173, 180] обґрунтовують

прагненням отримати порошок S-TiO₂, в якому Сульфур залишиться у ступені окиснення -2, замінюючи певну кількість Оксигену.

Сировиною, що найчастіше використовується дослідниками, є тіосечовина (ТС). Структура молекули тіосечовини може бути представлена резонансними тіоамідо- і тіоімідоформами з переважаючим вкладом останніх, що і обумовлює хімічні властивості тіосечовини:



Залежно від середовища, тіосечовина може поводити себе по-різному:

– під час тривалого нагрівання за 130 °С перетворюється в NH₄SCN, який вище 200 °С розкладається з виділенням NH₂CN, H₂S, NH₃, CS₂ та інших продуктів;

– під час нагрівання в присутності кислот чи основ гідролізується з утворенням NH₃, H₂S і CO₂;

– під час дії окисників залежно від їхньої природи і умов утворює сечовину, діоксид тіосечовини; глибоке окиснення (O₂, H₂O) призводить до утворення CO₂, H₂SO₄ і N₂ [374].

У хімічних реакціях тіосечовини як нуклеофільний центр виступає атом S, а не атом N (як в сечовині). З солями деяких металів (Cr, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni, Co) утворює комплексні сполуки. Можна припустити, що ТС і з солями титану здатна утворювати комплекси, що призведе до виникнення в кінцевому продукті зв'язків Ti-O-S чи Ti-S-O.

Отже, для синтезу порошку S-TiO₂ пропонується використати щойноприготований ТГ, який згідно [364] відповідає складу ортотитанової кислоти (H₄TiO₄), і ТГ, що відповідає складу метатитанової кислоти – продукт старіння ортотитанової кислоти (H₂TiO₃). Для приготування ортотитанової кислоти слід використовувати титанорганічні сполуки, які легко гідролізуються (у цьому разі ТБТ), а з метою приготування стабільного гідролізату необхідно використовувати як розчинник бутанол або етанол. Як сульфурвмісна сировина

пропонується тіосечовина, нуклеофільним центром молекули якої є атом Сульфуру, що забезпечить утворення в кінцевому продукті зв'язків типу Ti-O-S чи Ti-S-O.

4.2. Вибір складів титановмісних золів

Для досліджень вибрано відомі склади титановмісних золів [84, 85, 170, 172] та розроблено нові за рахунок розширення діапазону концентрацій компонентів (табл. 4.1).

Згідно з дослідженнями, проведеними у роботах [174, 175, 177], для того, щоб у структуру TiO₂ увійшла іони Сульфуру в кількості (1,0 %(мас.)), необхідним є їх вміст у вихідних компонентах у кількості 5–20 %(мас.). В зв'язку з цим розраховано і розроблено склади порошку S-TiO₂, в яких вміст Сульфуру збільшується від 5 до 70 %(мас.).

Таблиця 4.1

Вміст компонентів для синтезу порошку S-TiO₂

Склад порошку S-TiO ₂ , %(мас.)		Зразок	Вміст компонентів у золі, %(мас.)				
TiO ₂	S		ТБТ	ТС	БС	ЕС	В
30	70	1-1	28,24	36,82	-	34,95	-
40	60	1-2	40,96	34,33	-	24,71	-
50	50	1-3	46,45	25,96	-	27,59	-
55	45	1-4	18,06	8,26	36,11	-	37,58
60	40	1-5	50,22	18,71	-	31,08	-
65	35	1-6	21,16	6,37	42,33	-	30,14
75	25	1-7	24,22	4,51	48,44	-	22,83
85	15	1-8	27,23	2,68	54,45	-	15,64
95	5	1-9	30,18	0,89	60,37	-	8,56
100	0	1	31,65	-	63,29	-	5,06

Як свідчать результати досліджень вміст іонів Сульфуру у синтезованому порошку не перевищує 3–5 %(мас.) і не залежить від кількості сульфурвмісного компоненту.

4.3. Приготування золів та дослідження їхніх властивостей

Більшість функціональних характеристик кінцевого продукту, зокрема порошку S-TiO₂, залежать від способу його отримання. У цій роботі S-TiO₂ синтезують золь-гель методом на основі гідролізованого тетрабутоксититану (Ti(OC₄H₉)₄) та тіосечовини (NH₂CSNH₂). Як розчинники використовували етанол та бутанол.

4.3.1. Вибір оптимального розчинника та порядку зливання компонентів під час отримання золів

Відомо, що вибір розчинника і порядок зливання компонентів може певним чином впливати на властивості золів і кінцевого продукту. Тому з метою вивчення впливу порядку зливання компонентів на властивості золів було розроблено три схеми їх отримання (табл. 4.2). При цьому на початковому етапі досліджень як розчинник було використано етанол.

Таблиця 4.2

Приготування титановмісних золів на основі етанолу

Схема приготування	А	В	С
	ТС→ТБТ→ЕС	ТБТ→ТС→ЕС	ЕС→ТС→ТБТ
Стан золю	Розшарований на прозору і молочну частини	Розшарований на прозору і молочну частини	Молочний без розшарування

Слід зазначити, що зі збільшенням кількості тіосечовини у золях середній радіус колоїдних частинок (КЧ) змінюється незначно. Золі, приготовані за схемами А і В характеризуються найменшим середнім радіусом колоїдних

частинок (рис. 4.1). Однак для подальших досліджень було вибрано титановмісний золь, отриманий за схемою С, оскільки він був однорідним і не розшаровувався.

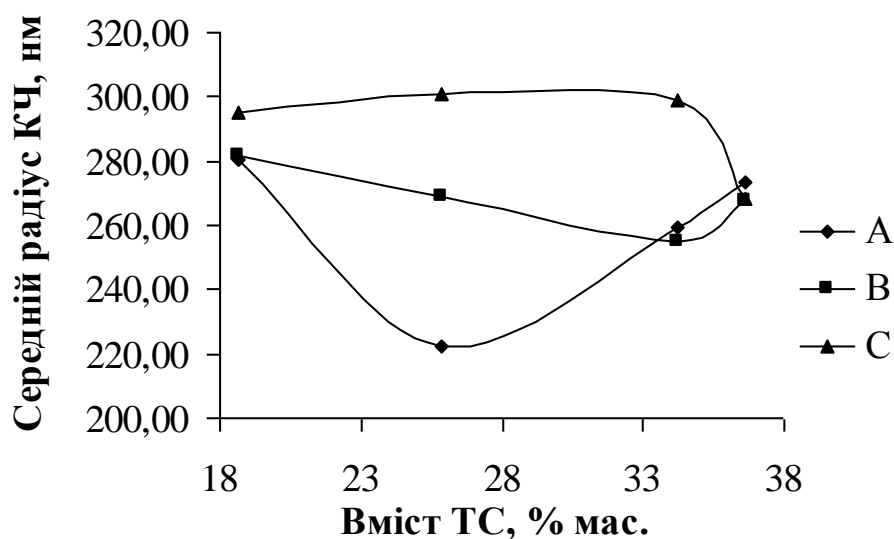


Рис. 4.1. Залежність середнього радіусу колоїдних частинок титановмісних золів на основі етанолу від вмісту діоксиду титану

Із метою зменшення розмірів колоїдних частинок золів було використано відому дію ультразвукового оброблення (УЗО). Як свідчать результати досліджень (рис. 4.2), зі збільшенням тривалості УЗО середній радіус колоїдних частинок зменшується незначно і після 120 с досягає постійного значення, яке становить приблизно 255 нм.

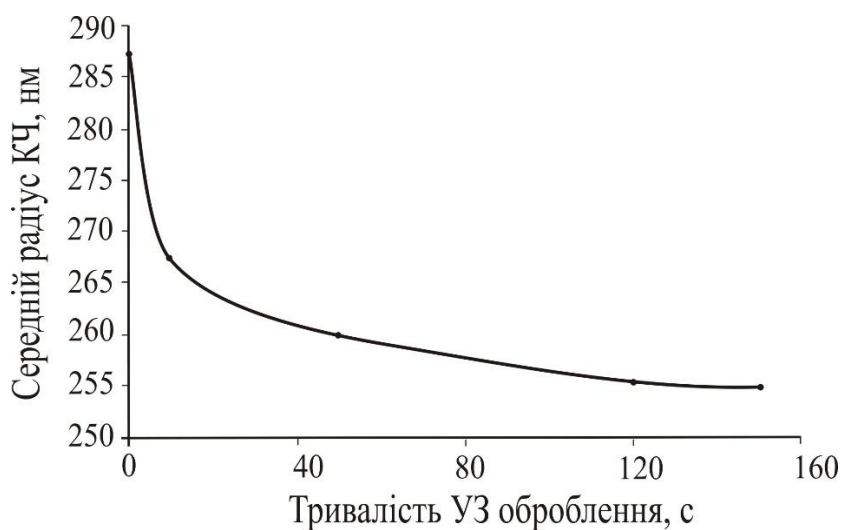


Рис. 4.2. Залежність середнього радіусу КЧ від тривалості УЗО

Результати досліджень рН та густини золів наведено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Властивості золів

Зразок	1-1	1-2	1-3	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
Вміст ТС	36,82	34,33	25,96	18,71	6,37	4,51	2,68	0,89
рН	6,05	6,00	6,40	6,55	6,30	6,35	6,39	6,46
Густина, г/см ³	0,997	1,121	1,111	1,009	1,018	1,046	1,120	1,163

Результати досліджень дають змогу стверджувати, що зі зменшенням вмісту тіосечовини рН золів дещо зростає, а густина, своєю чергою, залежить від вмісту етанолу і зменшується зі збільшенням останнього.

Слід зазначити, що наведена схема отримання золів має декілька недоліків. Одним із них є значна витрата етанолу C_2H_5OH для розчинення тіосечовини (зразки 1-1–1-5), а також наявність агломерованих частинок у висушених золях.

Виходячи з цього, виникла необхідність отримувати титановмісні золі з мінімальним вмістом етанолу. Цього можна досягнути шляхом повної або часткової заміни етанолу бутанолом або водою. Тому для досліджень було вибрано три наступні схеми отримання золів:

I	II	III
ТС+В	ТС+ЕС	ТС+БС
(розчинення)	(розчинення)	(розчинення)
↓	↓	↓
ТБТ+БС+В	ТБТ+БС+В	ТБТ+БС+В
(гідроліз)	(гідроліз)	(гідроліз)

Кожна з приведених схем складається з трьох етапів: розчинення тіосечовини у воді (схема I), етанолі (схема II) і бутанолі (схема III); приготування гідролізату ТБТ; змішування отриманих розчинів.

Проведеними дослідженнями встановлено, що найбільш стабільними властивостями характеризуються розчини ТБТ в бутанолі. Для стабілізації гідролізату ТБТ його спочатку розчиняли у бутанолі, а потім інтенсивно перемішуючи, додавали воду.

Середній радіус колоїдних частинок титановмісних золів на основі бутанолу залежить від вмісту тіосечовини. При цьому слід зазначити, що мінімальний розмір колоїдних частинок спостерігається для золів із вмістом тіосечовини в межах від 2,5 до 4,5 % (мас.) (рис. 4.3).

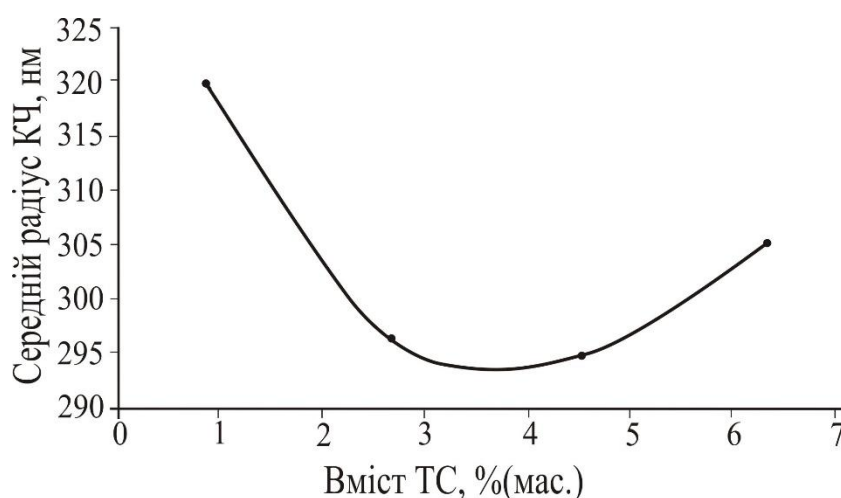


Рис. 4.3. Залежність середнього радіусу колоїдних частинок титановмісних золів на основі бутанолу від вмісту тіосечовини

Значення густини і рН отриманих золів на основі бутанолу (зразки 1-6–1-9) в середньому становлять 1,087 та 6,38 г/см³ відповідно (табл. 4.3).

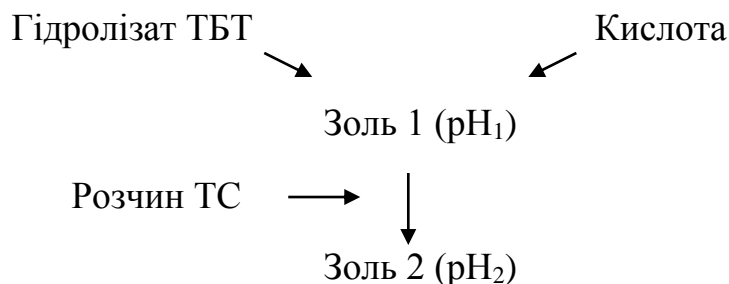
Слід зазначити, що тіосечовина, своєю чергою, найкраще розчиняється у воді (схема I) і бутанолі (схема III) під час нагрівання. Однак золь, приготований за схемою III, розшаровується. Тому для подальших досліджень запропоновано готувати золі за схемою I.

4.3.2 Дослідження впливу рН середовища на гелеутворення золів

Існує декілька точок зору щодо будови титану гідроксиду (ТГ). Автори [375] вважають, що свіжоосаджений ТГ є сполукою змінного складу з найбільш

Титановмісний золь, отриманий за схемою I, має молочне забарвлення, його рН становить 5,5. Після введення в систему водного розчину тіосечовини рН збільшується до 6, а стан золю залишається без змін.

Для пониження рН золю (зразок 1-6) запропоновано використовувати низку кислот: неорганічні (хлоридна, нітратна і фосфатна) і органічну (ацетатна). Приготування золів відбувається за схемою:



Результатами досліджень встановлено, що рН золю можна знизити до 2 тільки введенням в систему хлоридної та нітратної кислот. Однак при цьому спостерігається випадання гелеподібного осаду. Введення ацетатної кислоти не змінює рН золю і призводить до отримання однорідного перламутрового гелю. Фосфатна кислота знижує рН золю лише до 4 з отриманням однорідного гелю. У всіх випадках гелеутворення і випадання осадів відбуваються миттєво.

Отже, в роботі не вдалося отримати чіткого уявлення щодо використання кислот. Встановлено, що нітратна та хлоридна кислоти понижують рН до 2, але не сприяють отриманню однорідного гелю. Решта з досліджуваних кислот (ацетатна, фосфорна) не приводять до зниження рН. В зв'язку з тим, що підкислюючий агент негативно впливає на однорідність гелю, вважалось за недоцільне його подальше використання.

4.4. Особливості термічного оброблення золів

4.4.1. Аналіз режимів сушіння золів

На підставі літературних джерел [379–381] та проведених досліджень можна стверджувати, що для повільного випаровування рідини з титановмісних золів їх сушіння слід здійснювати у декілька етапів. Це пов'язано з тим, що швидке

випаровування рідини призводить до спінювання золів під час сушіння і подальшого випалювання ксерогелів.

Для аналізу режимів сушіння було взято титановмісні золі, приготовані на основі етанолу за схемами, наведеними в табл. 4.2. Результатами досліджень встановлено (табл. 4.4), що на першому етапі сушіння золів необхідно здійснювати за температури 20 °С упродовж 4 діб до отримання білої пастоподібної суміші або порошку, а на другому етапі – за температури 120 °С упродовж 1 доби до отримання порошку бурого кольору, що свідчить про неповне вигорання органічної складової. Подальший випал порошку за 500 °С упродовж 1 год дає змогу отримати жовтий дрібнодисперсний порошок.

Таблиця 4.4

Термічне оброблення золів на основі етанолу

Схема приготування	Стан золів після термооброблення		
	$T_{\text{суш}} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{суш}} = 4 \text{ доби}$	$T_{\text{суш}} = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{суш}} = 1 \text{ доба}$	$T_{\text{вип}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{вип}} = 1 \text{ год}$
А	білий порошок	бурий дрібнодисперсний порошок	жовтий дрібнодисперсний порошок
В	біла пастоподібна суміш	бурий дрібнодисперсний порошок	жовтий дрібнодисперсний порошок
С	білий порошок	бурий дрібнодисперсний порошок	жовтий дрібнодисперсний порошок

Отже, на підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що порядок приготування титановмісних золів на основі етанолу не впливає на стан продуктів сушіння і випалених порошоків.

Для ідентифікації складу золів, висушених відповідно до вищенаведених режимів, проводили рентгеноемісійний аналіз (РЕА) (без врахування Карбону). Встановлено, що вміст Сульфуру у структурі висушеного порошку зменшується із зменшенням вмісту ТС у вихідних золях та із збільшенням температури сушіння (табл. 4.5). Така поведінка ТС під час сушіння титановмісних золів пояснюється її невисокою температурою топлення (182 °С) та розкладання під час кипіння. Вміст Нітрогену у сумішах із невисоким вмістом ТС є незначний та зникає під час сушіння за 120 °С.

Таблиця 4.5

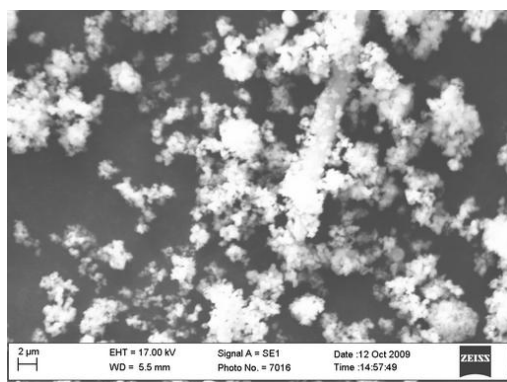
Елементний склад продуктів сушіння золів*

Зразок	Режими отримання		Вміст елементів, %(мас.)				
	$T_{\text{суш}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{суш}}, \text{доби}$	N	O	S	Ti	Σ
1-3	20	4	-	54,79	6,74	38,47	100,00
1-2	20	4	9,31	34,29	31,78	24,62	100,00
1-2	120	1	-	42,27	13,83	43,90	100,00
1-2	240	1	-	49,39	0,7	49,91	100,00

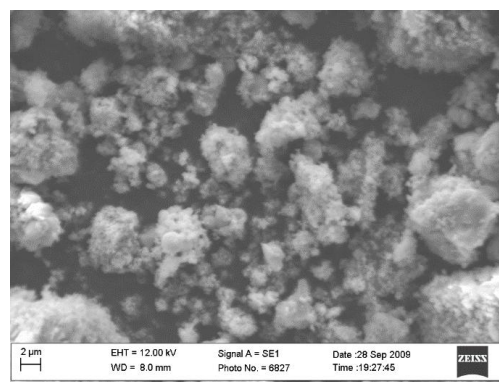
*без врахування Карбону

Мікрофотографії порошоків, отриманих за різних температур сушіння золів наведено на рис. 4.5. Стає очевидним, що вже під час сушіння золів за $T_{\text{суш}} = 20^\circ\text{C}$ частинки є агломеровані. Зі збільшенням вмісту ТС розмір агломератів усереднюється і зменшується від 2–6 до 1–2 мкм. Під час зростання температури сушіння зразків розмір частинок практично не змінюється, проте кількість і розміри агломератів дещо зростають.

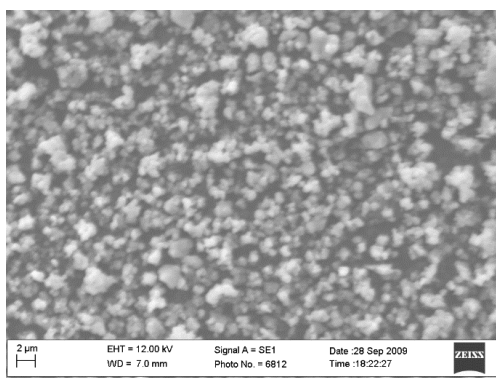
Результати просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) дають змогу стверджувати (рис. 4.6), що в загальному висушені частинки золю мають вигляд сфер, розмір яких коливається від 100 до 250 нм. Це практично відповідає середньому радіусу КЧ в самих золях. Разом з тим, можна відзначити про зменшення розмірів частинок внаслідок сушіння.



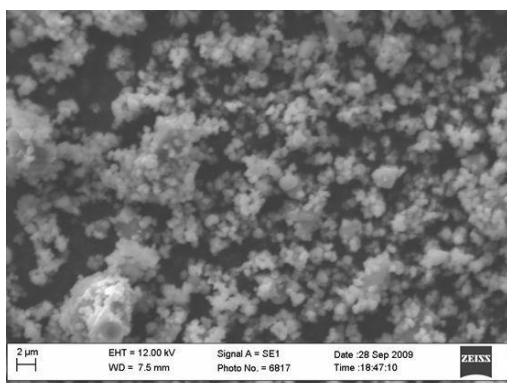
a)



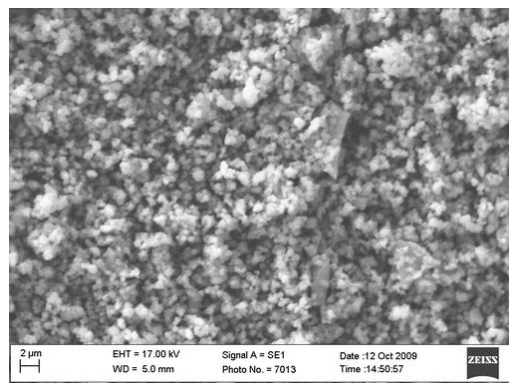
б)



в)



г)



д)

Рис. 4.5. Мікрофотографії висушених золів:

а) 1-5, $T_{\text{суш}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{суш}} = 4$ доби; б) 1-3, $T_{\text{суш}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{суш}} = 4$ доби;в) 1-2, $T_{\text{суш}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{суш}} = 4$ доби; г) 1-2, $T_{\text{суш}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{суш}} = 1$ доба;д) 1-2, $T_{\text{суш}} = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{суш}} = 1$ доба

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 4.7, криві 1 і 2) зразки висушених золів 1-2 за температур 20 і 120 °С близькі за складом. Так, в результаті сушіння золю його продукти містять одну кристалічну сполуку – $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$.

Слід відзначити, що вміст ТС у зразках зменшується із зростанням температури їхнього сушіння. Так, у випадку зразка золю 1-3, висушеного за температури 120 °С, кількість ТС є меншою порівняно із висушеним за 20 °С, про що свідчить знижена інтенсивність максимумів на дифрактограмі (рис. 4.7, крива 2). Під час сушіння золю за 240 °С кристали ТС зникають повністю, а натомість з'являється TiO_2 , що кристалізується у вигляді анатазу (рис. 4.7, крива 3).

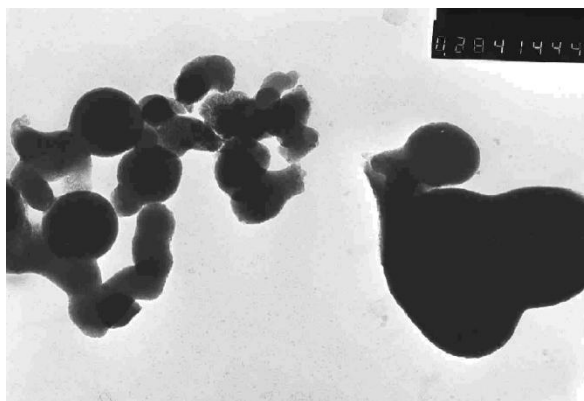


Рис. 4.6. Мікрофотографія (ПЕМ) золю 1-2 ($\times 28000$)

($T_{\text{суш}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{суш}} = 1 \text{ доба}$)

Отже, можна підсумувати, що під час синтезу порошків титану(IV) оксиду важливим чинником є температура сушіння проміжних продуктів, під час якої відбуваються розкладання ТС та кристалізація TiO_2 .

РЕА і РФА досліджуваних зразків об'єктивно вказують на зменшення вмісту Сульфуру і ТС в цілому під час збільшення температури сушіння від 20 до 120 °С. Отже, в інтервалі температур від 20 до 120 °С Сульфур знаходиться у складі кристалічної ТС. У зразку, висушеному за 240 °С, кристалів ТС не виявлено, а титановмісна складова представлена анатазом. Рентгеноемісійний аналіз вказує на присутність Сульфуру в кількості 0,7 %(мас.). Тому можна припустити, що в інтервалі температур від 120 до 240 °С відбувається кристалізація анатазу з одночасним входженням в його структуру іонів Сульфуру.

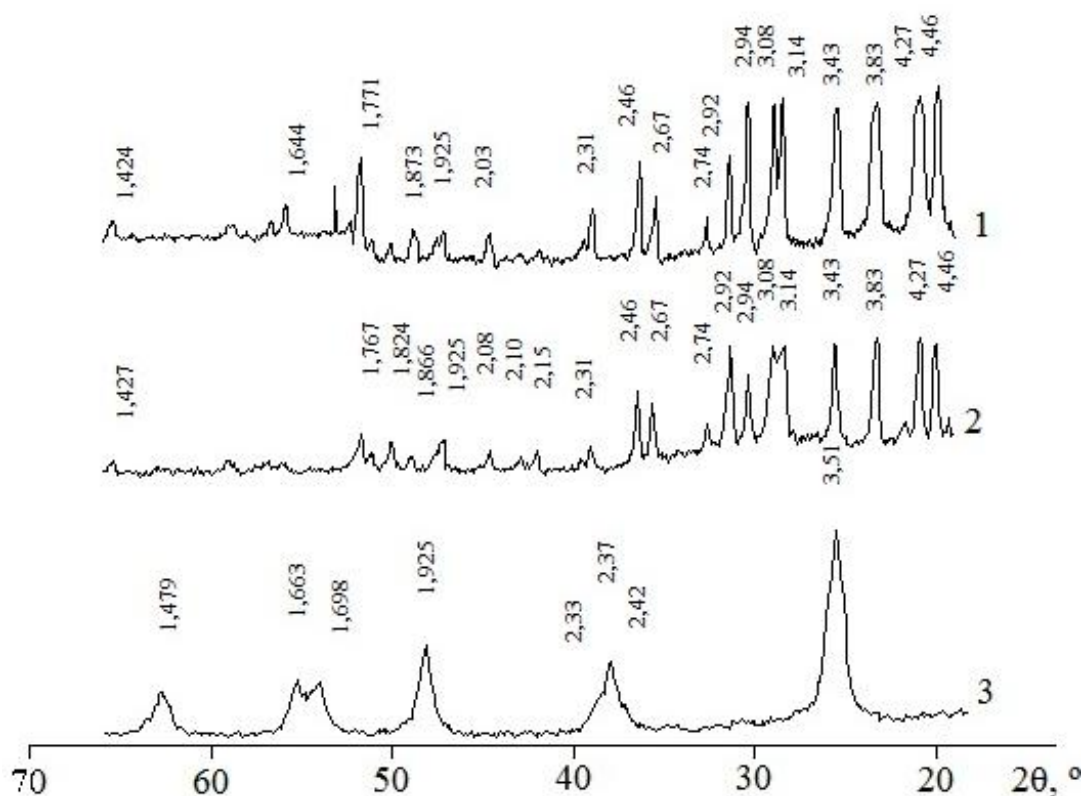


Рис. 4.7. Дифрактограми золів 1-2, висушених за:

1) $T_{\text{суш}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{суш}} = 4$ доби; 2) $T_{\text{суш}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{суш}} = 1$ доба;

3) $T_{\text{суш}} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{суш}} = 1$ доба

У продуктах висушених золів на основі бутанолу (зразки 1-6–1-9) спостерігається наявність кристалічної фази у формі анатазу. При цьому форма частинок кристалів – сферична (рис. 4.8), а їхній діаметр у середньому становить

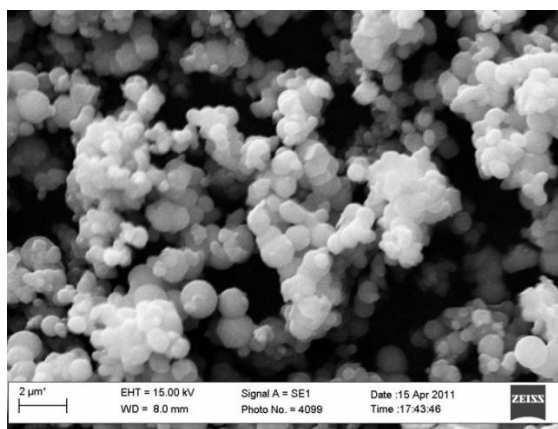


Рис. 4.8. Мікрофотографія (SEM) зразка золю 1-9,

висушеного за $T_{\text{суш}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{суш}} = 1$ доба

300 нм. Слід зазначити, що переважаючою характеристикою висушених золів на основі бутанолу є нижчий ступінь агломерації частинок порошку та їхня однорідність за розмірами.

Отже, оптимальним розчинником для тіосечовини є вода, а гідроліз ТБТ найкраще проводити в середовищі бутанолу та води. Саме застосування гідролізу ТБТ у вказаному середовищі дає змогу отримувати мікросфери розміром близько 300 нм і низьку ступінь агломерації частинок порошку.

4.4.2. Гідротермальне оброблення золів

Авторами низки робіт [379–381] показано, що сушіння титановмісних золів можна здійснювати за різних умов. Зокрема, для покращення властивостей кінцевого продукту випаровування доцільно проводити за гідротермальних умов (ГТ). З цією метою випаровування титановмісних золів на основі бутанолу здійснювали різними способами (табл. 4.6):

- режим 1 – природне звітрювання золів;
- режим 2 – термічне оброблення золів з одночасним перемішуванням і нагріванням;
- режим 3 – ГТ оброблення золів в автоклаві ($T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=1,461\text{ атм}$).

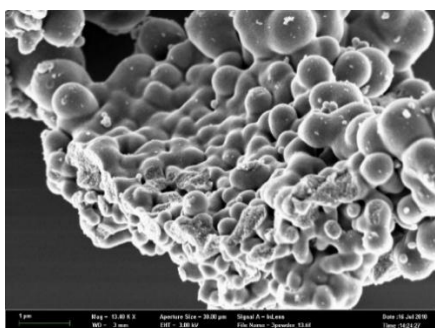
Таблиця 4.6

Термічне оброблення титановмісних золів

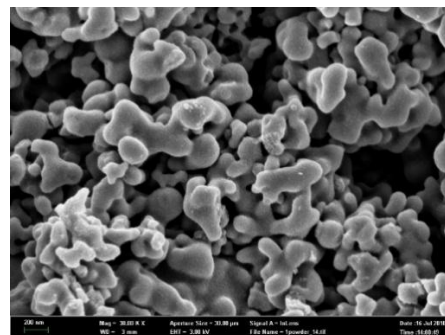
Стадії термічного оброблення							Забарвлення порошку
Випаровування			Сушіння		Випалювання		
Режим	T, °C	τ , доби	T _{суш} , °C	τ _{суш} , доби	T _{вип} , °C	τ _{вип} , год	
1	20	4	120	1	500	1	біле
2	100	1					жовте
3	110	1					біле

За даними СЕМ (рис. 4.9) найбільш агломерованими є порошки, отримані із золів, які випаровувались природнім звітрюванням (режим 1). Одночасне перемішування і нагрівання золів (режим 2) дає змогу отримати дрібнодисперсний жовтий порошок. ГТ оброблення золів в автоклаві (режим 3) приводить до отримання білого порошку, який характеризується найбільш розвинутою поверхнею частинок.

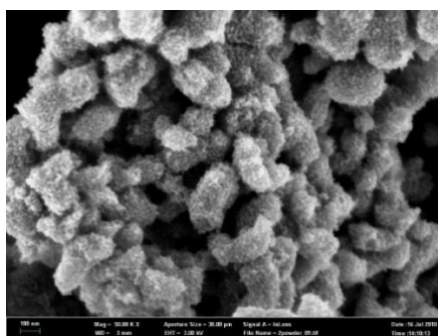
Аналіз отриманих результатів дає підстави стверджувати, що оптимальними умовами проведення стадії видалення розчинника є одночасне перемішування і нагрівання або ГТ оброблення в автоклаві.



а)



б)



в)

Рис. 4.9. Мікрофотографії порошоків S-TiO₂ (T_{вип}=500 °С).

Режим випаровування золів: а – 1; б – 2; в – 3

За даними рентгенофотоелектронної спектроскопії в складі висушених золів спостерігається наявність Сульфуру у вигляді сполук типу MeSSMe та (MeOS)₂ для порошоків, отриманих за режимами 2 і 3 (табл. 4.7). У цьому разі можна стверджувати про утворення зв'язків Ti-S-O чи Ti-O-S ще на стадії приготування

золів. При цьому слід зазначити, що концентрація елементів у цих порошках практично однакова.

Таблиця 4.7

Атомна концентрація елементів у продуктах сушіння золів

Зразок	Режим випаровування	Атомна концентрація елементів, %(ат.)				Ti/S
		C	O	Ti	S	
1-6м	2	45,2	37,1	11,9	5,8	2,1
1-6а	3	45,4	36,9	11,8	5,9	2,0

На підставі результатів досліджень розроблена оптимальна схема приготування титановмісних золів за режимами 2 або 3 (рис. 4.10):



Рис. 4.10. Схема приготування титановмісних золів

4.5 Дослідження процесу випалювання золь-гель титановмісних порошків

Серед існуючої інформації низки дослідників немає встановленої залежності між умовами термооброблення продуктів сушіння золів і кінцевими властивостями порошків. Тому для визначення оптимальних умов випалювання отримані продукти сушіння золів повільно нагрівали у електричній печі до температур 400, 500, 600 і 700 °С з витримкою за максимальної температури 1, 2 і 3 год та раптово охолоджували.

Встановлено, що забарвлення порошоків змінюється із збільшенням температури випалювання та вмісту Сульфуру (табл. 4.8). Результатами досліджень встановлено, що порошок випалений за 400 °С містить органічний залишок, про що свідчить його бурий колір. Підвищення температури випалювання до 500 °С приводить до зміни забарвлення порошоків з бурого до білого та насиченого жовтого кольорів залежно від вмісту Сульфуру у вихідних продуктах.

Аналіз оцінки забарвлення порошоків і пов'язаний з ним вміст Сульфуру дає змогу зробити певні висновки. Беззаперечним є той факт, що підвищення температури випалювання продуктів сушіння золів приводить до вигорання Сульфуру в порошках S-TiO₂ і як результат зменшення його в кінцевому продукті. Так порошок 1-5, синтезований за 400 °С, містить 0,32 %(мас.) Сульфуру, тоді як за 700 °С в 4 рази менше і становить 0,08 %(мас.). Така ж тенденція характерна для порошоків інших складів і може досягати зменшення в 7–8 разів.

В обидвох серіях зразків 1-1–1-5 (на основі етанолу) і 1-6–1-8 (на основі бутанолу) прослідковується залежність між вмістом Сульфуру в порошокі та вмістом ТС в системі незалежно від режиму термооброблення. Так, для порошоків 1-1–1-5, де вміст ТС зменшується від 36,82 до 18,71 %(мас.) вміст Сульфуру змінюється від 0,51 до 0,21 %(мас.). У порошках на основі бутанолу ця тенденція менш помітна.

Окремо слід зазначити, що термічне оброблення золів в автоклаві сприяє вищій ступені імплантації іонів Сульфуру в поверхневі шари TiO₂.

Стосовно оцінки кольору порошоків і його зв'язку із вмістом Сульфуру зробити однозначні висновки проблематично, хоча за 700 °С всі порошки є білими, а вміст Сульфуру є мінімальним.

Отже, на основі вищевикладеного і отриманих результатів досліджень (п. 4.4.) можна зробити висновок, що синтезувати титановмісні порошки слід за таких умов:

– гідроліз ТБТ здійснювати в середовищі бутанолу, як найбільш ефективного розчинника;

– випаровування золів здійснювати в автоклаві для забезпечення максимального входження Сульфуру в поверхневі шари TiO_2 .

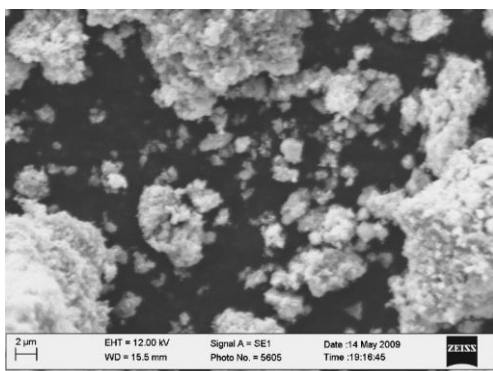
Таблиця 4.8

Вміст Сульфуру та забарвлення порошоків S- TiO_2 ($\tau_{\text{вип}} = 1$ год)

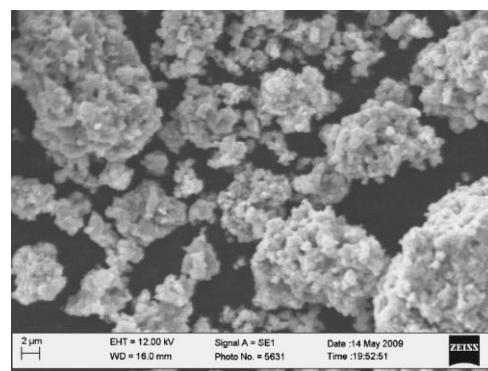
$T_{\text{вип}}, ^\circ C$	400	500	600	700
Зразок	Забарвлення – вміст Сульфуру, %(мас.)			
1-8м	світло-буре – 0,38	біле – 0,30	біле – 0,18	біле – 0,05
1-8а	світло-буре – 0,49	біле – 0,41	біле – 0,21	біле – 0,13
1-7м	світло-буре – 0,48	біле – 0,33	біле – 0,23	біле – 0,06
1-7а	світло-буре – 0,58	біле – 0,53	біле – 0,27	біле – 0,14
1-6м	буре – 0,46	жовте – 0,38	світло-жовте – 0,25	біле – 0,07
1-6а	темно-буре – 0,65	біле – 0,58	біле – 0,30	біле – 0,16
1-5	світло-буре – 0,32	жовте – 0,21	біле із жовтим відтінком – 0,17	біле – 0,08
1-3	світло-буре – 0,40	жовте – 0,27	світло-жовте – 0,18	біле із жовтим відтінком – 0,12
1-2	буре – 0,45	жовте – 0,32	жовте – 0,21	біле із жовтим відтінком – 0,14
1-1	темно-буре – 0,49	жовто-гаряче – 0,51	світло-жовте – 0,29	біле із жовтим відтінком – 0,14

Для комплексної оцінки впливу температури випалювання та вмісту Сульфуру на морфологічні характеристики частинок S- TiO_2 вибрано зразки низки складів. Отримані результати дають змогу стверджувати, що із зростанням

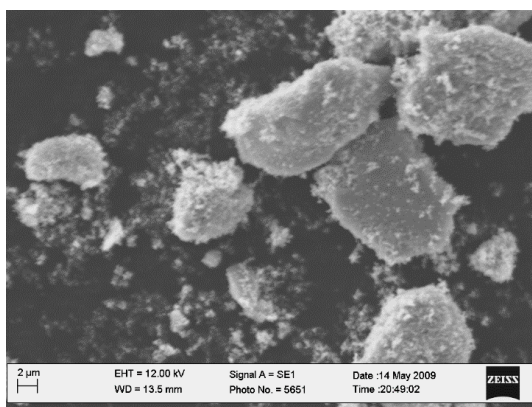
температури випалювання і вмісту Сульфуру в порошках спостерігається тенденція до агломерування частинок і зростання розмірів агломератів (рис. 4.11). У зразку 1-5, випаленому за 500 °С (рис. 4.11 а), спостерігаються окремі дрібні з низьким ступенем агломерації частинки. У зразку 1-3 (рис. 4.11 б), синтезованому за $T_{\text{вип}} = 600$ °С, кількість окремих дрібних частинок зменшується, а розміри агломерованих – збільшуються. Підвищення температури випалювання до 700 °С (зразок 1-2) (рис. 4.11 в) призводить до утворення практично поодиноких суцільних агломератів.



а)



б)



в)

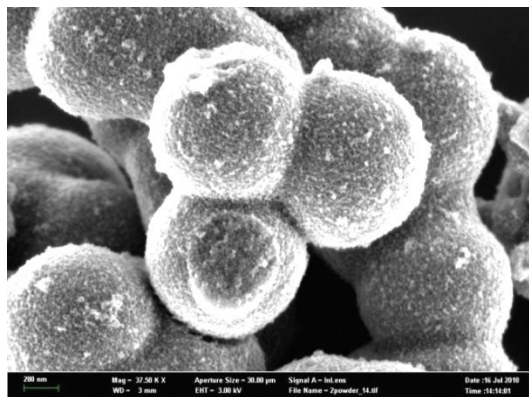
Рис. 4.11. Мікрофотографії порошоків S-TiO₂:

а) 1-5, $T_{\text{вип}} = 500$ С; б) 1-3, $T_{\text{вип}} = 600$ °С; в) 1-2, $T_{\text{вип}} = 700$ °С ($\tau_{\text{вип}} = 1$ год)

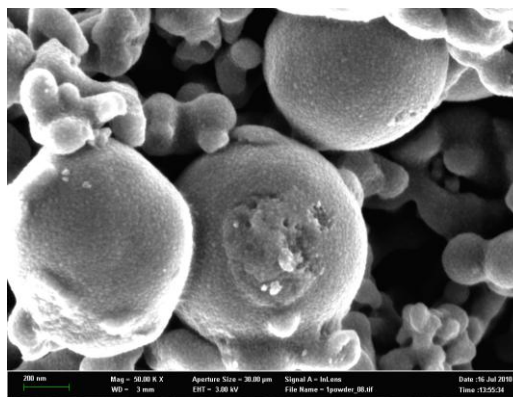
На підставі результатів СЕМ можна стверджувати, що збільшення температури випалювання вище 500 °С є недоцільне, оскільки спостерігається зростання розмірів агломератів, що в подальшому негативно впливає на властивості кінцевого продукту.

Отже, основними критеріями для визначення оптимального режиму випалювання порошків є фазовий склад, вміст Сульфуру, розмірність і форма частинок S-TiO₂.

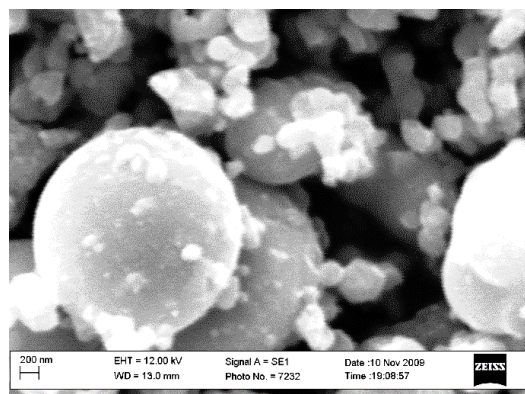
Вивчення впливу складу порошків і режимів випаровування на розмір і форму частинок здійснювали за допомогою СЕМ (рис. 4.12). Встановлено, що зі



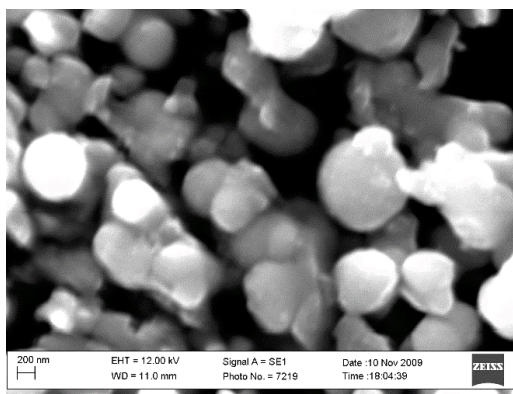
а)



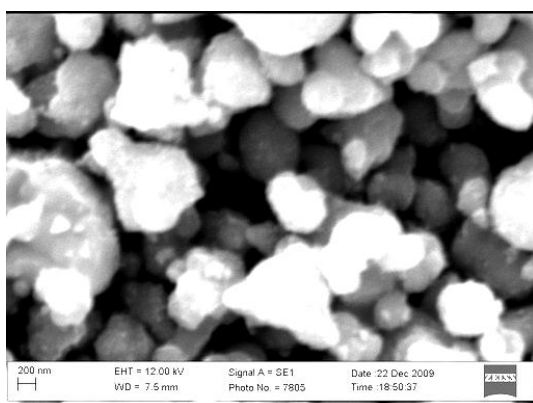
б)



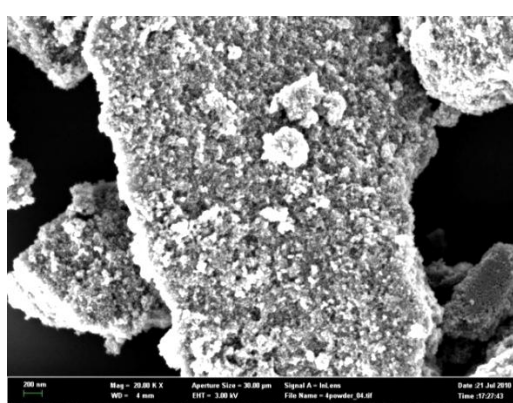
в)



г)



д)



е)

Рис. 4.12. Мікрофотографії порошків S-TiO₂ ($T_{\text{вип}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{вип}} = 2 \text{ год}$):

а) 1-6а; б) 1-6м; в) 1-5; г) 1-3; д) 1-2; е) 1-1

збільшенням вмісту Сульфуру форма агломератів із впорядкованої сферичної переходить у форму хаотичних і неправильних многогранників. Під час ГТ оброблення в автоклаві утворюються сфери діаметром близько 1 мкм, які складаються із чітко виражених наночастинок. У випадку термічного оброблення золів з одночасним перемішуванням і нагріванням (рис. 4.12, б, в, г, д, е) сфери є більш щільні, наночастилки зрощені між собою, що призводить до зменшення величини питомої поверхні синтезованого порошку.

Порошок 1-5 (рис. 4.12, в) містить в своєму складі окремі сферичні частинки діаметром близько 2–2,5 мкм, навколо яких зосереджені наночастилки (50–200 нм) за формою наближені до сферичних. Для зразків 1-3 і 1-2 (рис. 4.12, г, д) характерні однорідніші за розміром і формою частинки.

Більш агломерованими і усередненими за розмірами є частинки порошку складу 1-1 (рис. 4.12, е) з формою неправильних многогранників.

За даними [375] частинки анатазу у дисперсних порошках переважно мають сферичну форму. Очевидно, за умов низького вмісту Сульфуру у S-TiO₂ ця форма зберігається. Підвищення вмісту Сульфуру у складах порошків понад 0,50 %(мас.) призводить до їхньої деформації. Відмінною від цієї тенденції є сферичність частинок для зразка 1-ба, для якого вміст Сульфуру становить 0,58 %(мас.) Таку відмінність можна пов'язати з наявністю органічного залишку в складах золів, який вигорає під час термічного оброблення. Зокрема, у зразку 1-1 міститься найбільша кількість ТС і етанолу, які вигорають і порушують сферичну форму частинок внаслідок розриву зв'язків між окремими частинками.

РФА порошків (рис. 4.13) як чистого TiO₂, так і модифікованого Сульфуром S-TiO₂ свідчить, що до їхнього складу входить одна кристалічна фаза – анатаз.

Дослідження процесів, що відбуваються під час нагрівання титановмісного золю проводили диференційно-термічним аналізом. Для випаровування етанолу чи бутанолу (температура кипіння 78 і 100 °С відповідно), золі попередньо сушили за температур кипіння розчинників упродовж 5 год. Згідно результатів ДТА на кривих досліджуваного золю (рис. 4.14) спостерігаються два ендотермічні ефекти із максимумом за температур 150 і 180–200 °С. Ендотермічний ефект із

максимумом за 150 °С обумовлений дегідратацією ортотитанової кислоти, яка утворюється внаслідок гідролізу ТБТ, під час приготування золю. Топлення ТС супроводжується появою роздвоєного ендоефекту з максимумами за 180 і 200 °С.

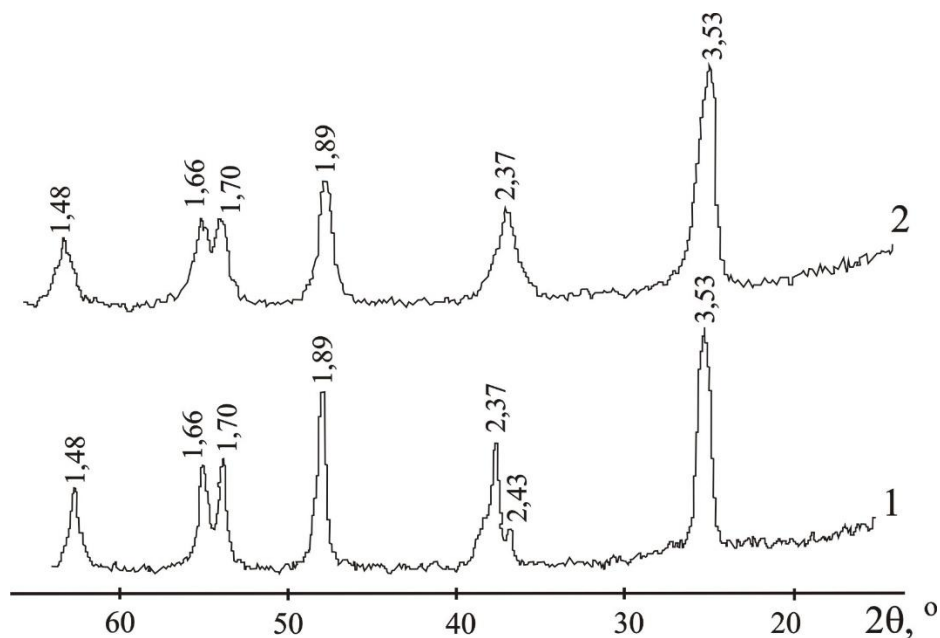


Рис. 4.13. Дифрактограми порошків ($T_{\text{вип}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$):
1 – TiO_2 ; 2 – S-TiO_2

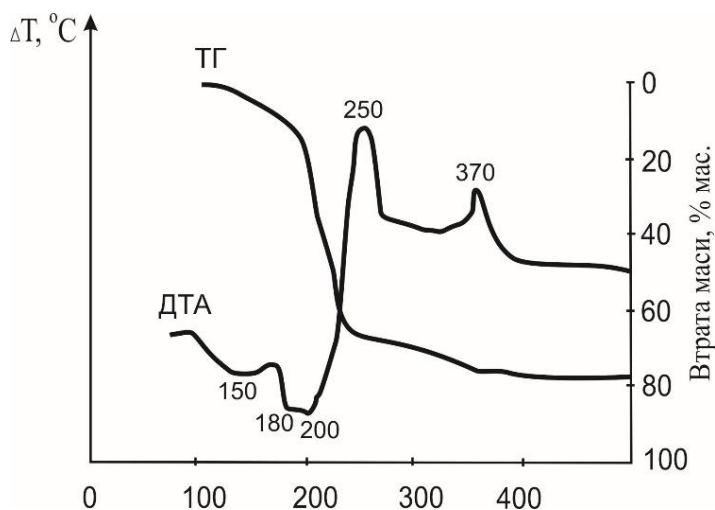


Рис. 4.14. Дериватограма титановмісного золю

Під час подальшого нагрівання золю спостерігаються два екзоєфекти в області температур 220–480 °С, які, очевидно, викликані термоокисненням органічних залишків із одночасним утворенням кристалічної сполуки.

Екзотермічний ефект із максимумом за 250 °С пов'язаний з кристалізацією сильно деформованої анатазоподібної структури, а з максимумом за 370 °С – з утворенням менш деформованої анатазоподібної структури, що узгоджується з даними авторів [382].

Отже, проведені дослідження дають змогу привести оптимальну схему синтезу нанокристалічного порошку S-TiO₂ за золь-гель методом (рис. 4.15).

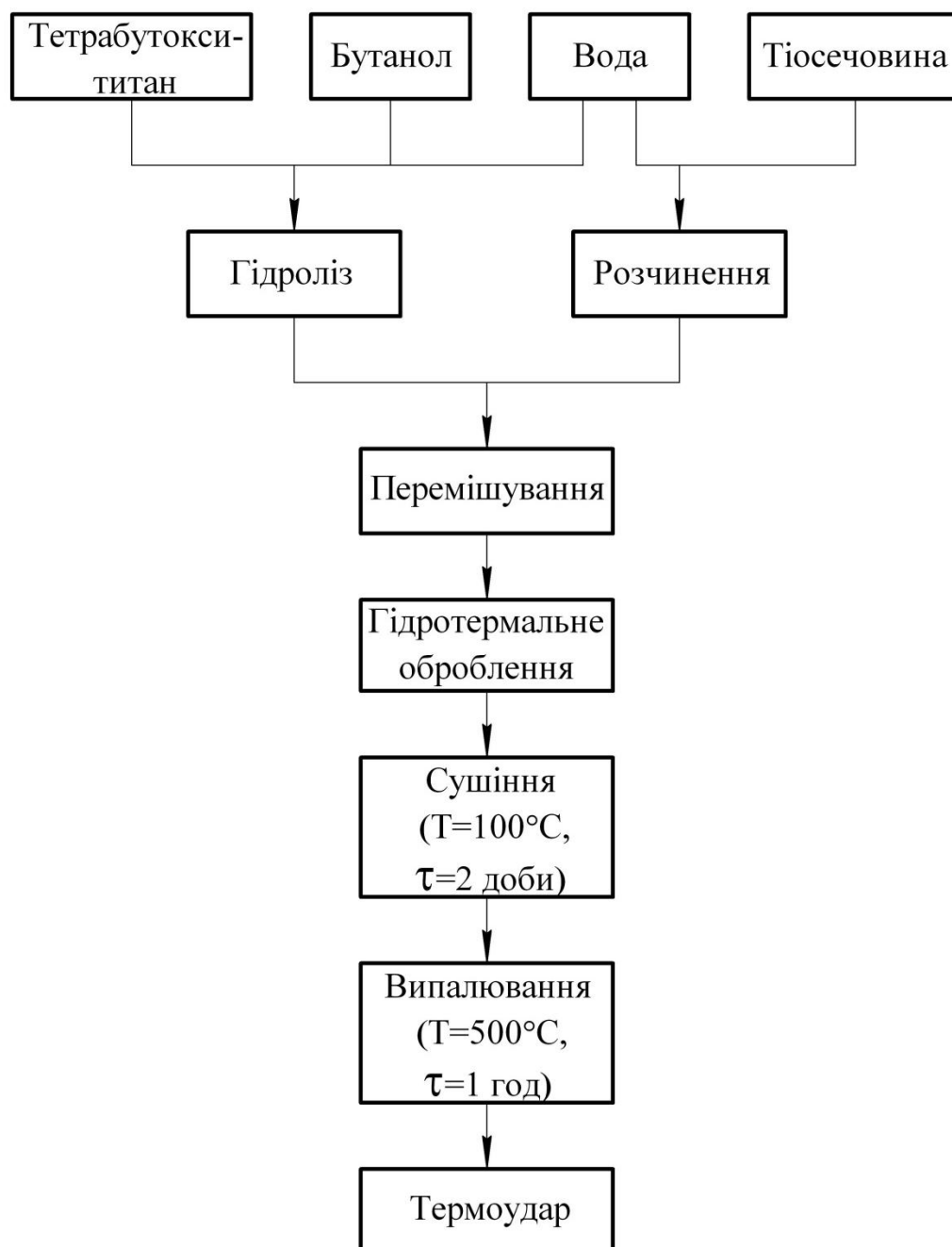


Рис. 4.15. Оптимальна схема золь-гель синтезу нанокристалічного S-TiO₂

Результатами проведених досліджень встановлено, що вирішальну роль під час отримання нанорозмірного продукту, фазовий склад якого відповідає анатазу, мають температура і тривалість випалювання. Оптимальними параметрами є $T_{\text{вип}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ і $\tau_{\text{випр}} = 1 \text{ год}$. Виявлено, що форма агломератів залежить від вмісту органічних речовин у титановмісних золях, а наявність чітко виражених наночастинок – від режиму випаровування. Крім того, встановлено, що інтенсивність забарвлення порошків не завжди залежить від вмісту Сульфуру у зразках. Враховуючи такі параметри як вміст Сульфуру, розмір і форма частинок оптимальними обрано зразки 1-6м і 1-6а. На основі зразка 1-6а отримано білий порошок, частинки якого мають сферичну форму розміром $\sim 1 \text{ мкм}$, що рівномірно розподілені в об'ємі і складаються з наночастинок. Порошок, отриманий на основі зразка 1-6м, має жовте забарвлення і складається з частинок розміром від 100 та 1000 нм, які теж складаються з наночастинок [383].

4.6. Структурні особливості та властивості нанокристалічного порошку S-TiO₂

Розроблені умови приготування золів, сировинної суміші та їхнє термооброблення дають змогу отримати нанокристалічні порошки, модифіковані Сульфуром. Для з'ясування детальної структури порошку, механізму впровадження Сульфуру в структуру анатазу та встановлення взаємозв'язку між основними властивостями S-TiO₂ виникає необхідність у проведенні додаткових досліджень.

4.6.1. Визначення розмірів та морфології частинок синтезованого порошку

За даними просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) отриманий золь-гель порошок S-TiO₂ складається із полідисперсних частинок розміром 200–1000 нм округлої форми, поверхня яких має розвинений характер (рис. 4.16). Отримані результати можна пояснити так. З одного боку можна стверджувати, що на поверхні частинок анатазу формується шар дуже дрібних (10–20 нм) частинок, які

можуть належати і анатазу, і Сульфуру. Таке покриття, а отже модифікування, отримує кожна частинка.

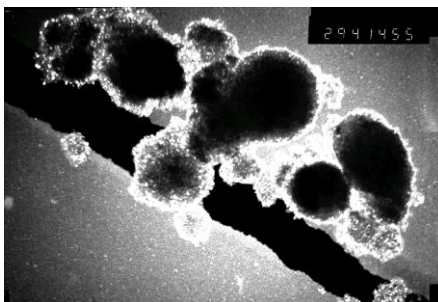
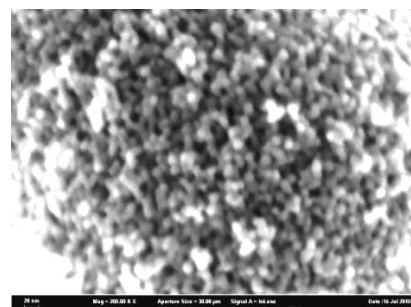
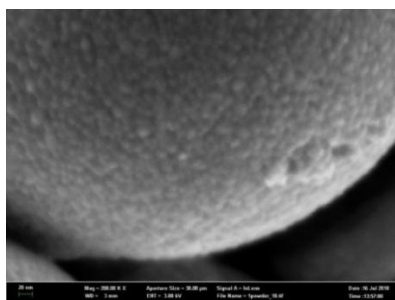
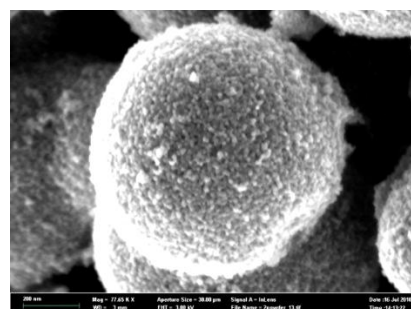
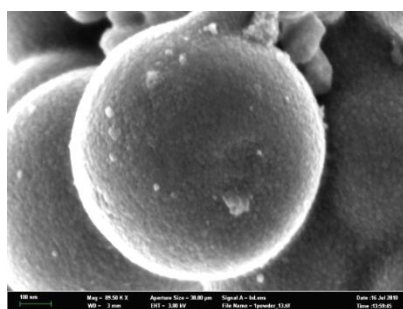


Рис. 4.16. Мікрофотографія (ПЕМ) порошку S-TiO₂, синтезованого золь-гель методом (x29 000)

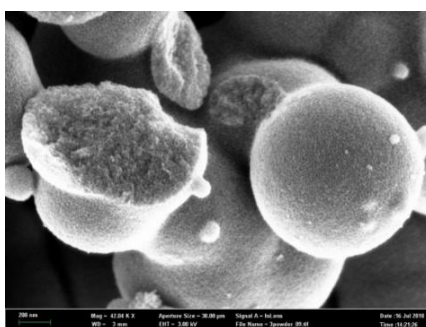
З іншого боку можна стверджувати, що частинки розміром 200–1000 нм у всьому об'ємі є комбінацією дрібних частинок розміром від 10 до 20 нм.

Проте в обох випадках величина питомої поверхні порошоків зростає (рис. 4.17).



а)

б)



в)

Рис. 4.17. Мікрофотографії порошоків S-TiO₂: а) 1-бм, б-в) 1-ба

Ймовірність другого варіанту пояснення підтверджують результати, наведені на рис. 4.16 (в). На зломі частинки порошку 1-ба помітно, що в середині вона складається зі значно дрібніших частинок.

Форму і розмір дрібних частинок можна оцінити за рис. 4.17 (а, б). В обох зразках (1-ба, 1-бм) частинки мають форму сфер із діаметром близько 10 нм.

4.6.2. Визначення структурних параметрів порошків S-TiO₂

Для підтвердження розмірів частинок порошків, а також встановлення особливостей їхньої структури проведено рентгеноструктурний аналіз (табл. 4.10).

Таблиця 4.10

Результати PCA порошків S-TiO₂

Зразок	Середній діаметр кристалів, нм		ε, %	Параметри кристалічної решітки			
	D _{Sch}	D _{W-H}		a, Å	c, Å	c/a	V, Å
TiO ₂ [428]	-	-	-	3,789	9,495	-	-
TiO ₂	16	29	0,401	3,786	9,505	2,5105	136,25
S-TiO ₂ [428]	-	-	-	3,79	9,503	-	-
S-TiO ₂	19	25	0,136	3,783	9,513	2,5145	136,17

D_{Sch}, D_{W-H} – діаметр кристалів за Шеррером та Вільямсоном-Холлом, відповідно

У табл. 4.10 та додатку Б наведено значення параметрів елементарних комірок порошків чистого TiO₂ та TiO₂, модифікованого Сульфуром, уточнені повнопрофільним методом Рітвельда. За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що зразки містять лише одну кристалічну фазу – тетрагональну модифікацію TiO₂ – анатаз. Про це свідчить накладання двох дифрактограм із еталонною дифрактограмою із бази даних PDF-2 (рис. 4.18). Розміри кристалів, визначені за формулою Шеррера та методом Вільямсона-Холла, а також середні значення мікронапружень (ε) наведено в табл. 4.10.

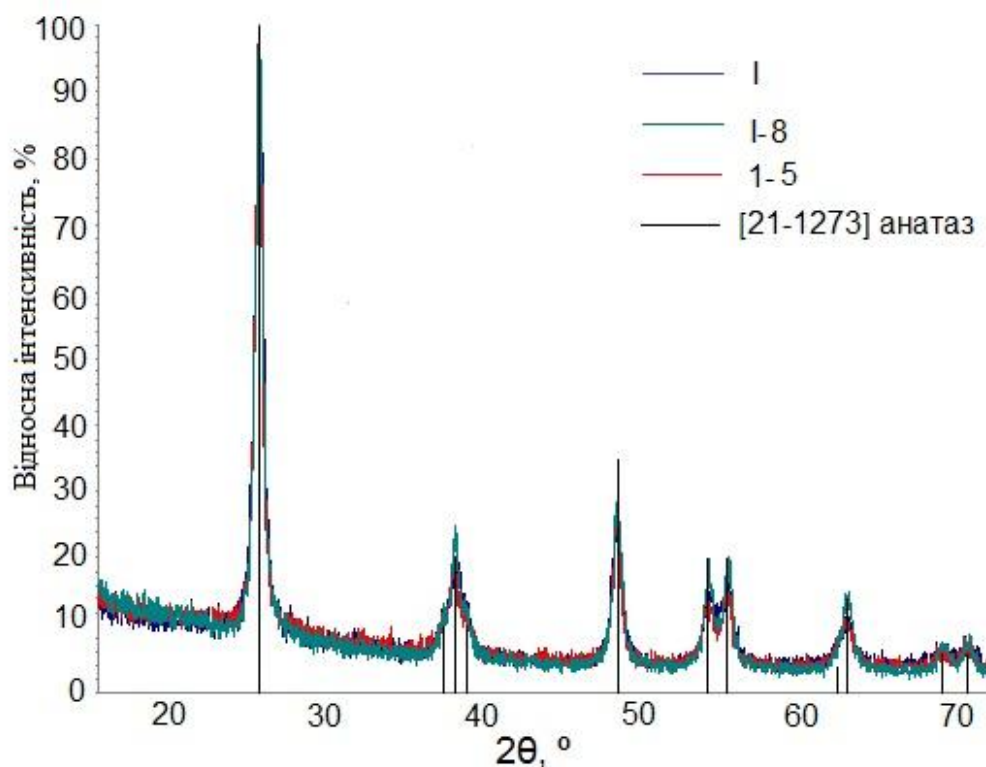


Рис. 4.18. Порівняльні дифрактограми аналізованих та еталонного зразків анатазу (за базою даних PDF-2)

Порівняльна оцінка отриманих результатів для зразків TiO_2 та S-TiO_2 дає підстави стверджувати, що внаслідок модифікування розміри кристалів і параметри кристалічної решітки дещо зростають. Це може свідчити про можливе заміщення в кристалічній решітці анатазу атомів Оксигену або Титану іонами Сульфуру. Величина мікронапружень, своєю чергою, вказує на дефектність структури, що є необхідним для досягнення кінцевої мети. Отримані результати узгоджуються з результатами роботи [384].

4.7. Основні напрямки і закономірності формування порошків S-TiO_2

4.7.1. Механізм формування порошку S-TiO_2 за золь-гель технологією

Відомо, що величина питомої поверхні фотокаталізатора має значний вплив на фотокаталітичну реакцію розкладання [84]. Чим вища питома поверхня матеріалу, тим більшим є його потенціал адсорбції – десорбції, і, як наслідок,

висока фотокаталітична активність. Менший розмір частинок характеризується більшим співвідношенням поверхня/об'єм і більшим об'ємом пор [85].

Авторами [85, 169] встановлено, що найвищу питому поверхню має чистий порошок TiO_2 , а його модифікування Сульфуром призводить до зменшення величини питомої поверхні $S_{\text{пит}}$. Однак в роботі [175] показано, що внаслідок модифікування питома поверхня зростає, проте кількість Сульфуру в синтезованому порошку значно менша, а розмір частинок більший. Проведені в роботах [177–181] дослідження підтвердили, що збільшення часу і тривалості випалювання призводить до зменшення $S_{\text{пит}}$ і збільшення розмірів частинок. Згідно літературних даних [84, 85, 169, 175] безсумнівною є тенденція до зменшення питомої поверхні порошку із зростанням температури і тривалості випалювання. Проте даних щодо впливу вмісту Сульфуру в порошку на величину його питомої поверхні є небагато і мають суперечливий характер.

У зв'язку з цим, актуальним є визначення залежностей між величиною питомої поверхні, розміром частинок, їхньою формою та вмістом Сульфуру.

Залежність зміни величини питомої поверхні випаленого порошку від вмісту Сульфуру у сировинних сумішах наведено на рис. 4.19.

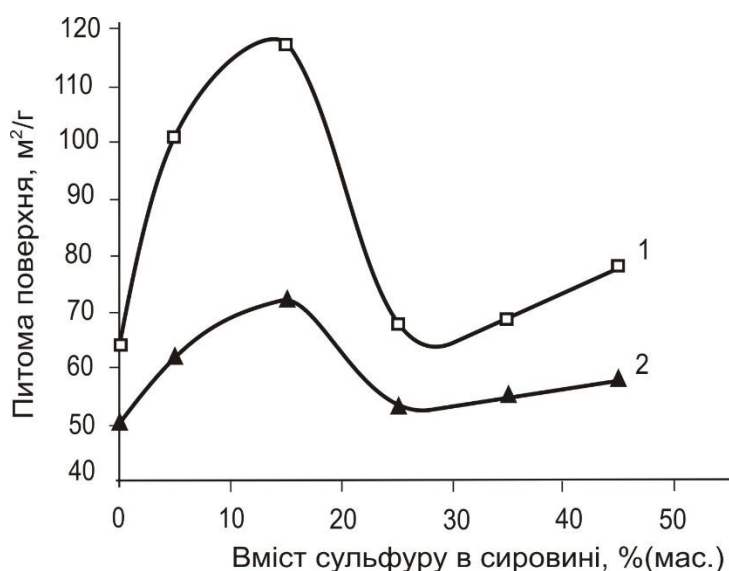


Рис. 4.19. Залежність величини питомої поверхні порошоків S- TiO_2 від вмісту Сульфуру в сировинній суміші: 1 – режим 3; 2 – режим 2

Слід зазначити, що значення і характер зміни питомої поверхні для порошоків, золі яких оброблені за різними режимами, кардинально відрізняються і не можуть бути пояснені без додаткових досліджень. Тому для пояснення отриманих графічних залежностей використовували рентгенофотоелектронну спектроскопію (РФЕС), рентгеноемісійний (РЕА), рентгеноструктурний (РСА) аналізи та скануючу електронну мікроскопію (СЕМ).

РФЕС дає змогу визначити склад поверхні зразків. Рентгеноелектронні спектри основних оболонок S2p, C1s, Ti2p_{3/2}, O1s для усіх без виключення зразків S-TiO₂ – ідентичні (рис. 4.20).

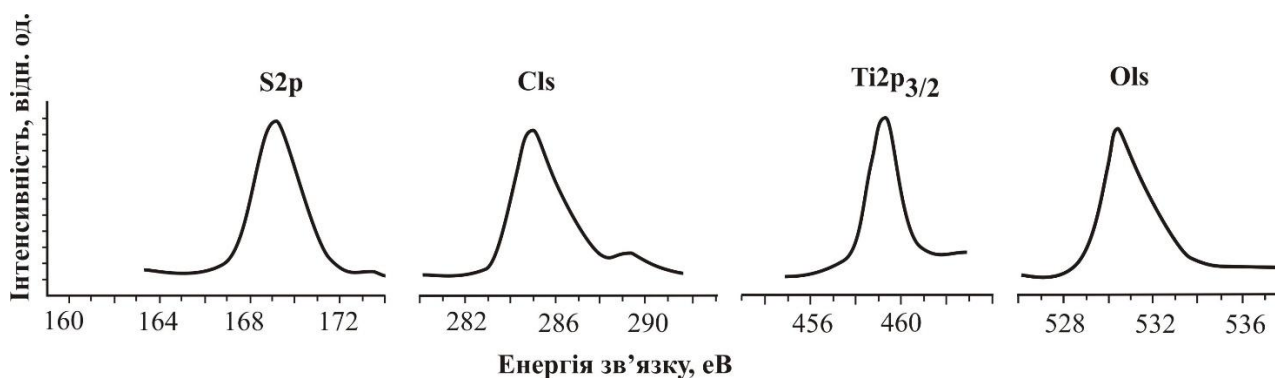


Рис. 4.20. Рентгеноелектронні спектри основних оболонок S2p, C1s, Ti2p_{3/2}, O1s для зразків S-TiO₂

Згідно з результатами РФЕС, Карбон знаходиться у вигляді вуглецевих сполук ($E_{зв.} = 285,0$ eV) і сполук зі зв'язками типу C-O (плече в районі 287 eV і пік близько 289 eV), які адсорбовані на поверхні частинок. Оксиген входить до складу оксидів ($E_{зв.} = 530,6$ eV) і адсорбатів (плече за 532 eV). Значення енергії зв'язків основних оболонок Титану ($459,0 \pm 0,3$ eV) і Сульфуру ($169,0 \pm 0,3$ eV) для порошоків S-TiO₂ відповідають табличним даним для сполук типу TiO₂ та MeSO₄ відповідно. Сульфур знаходиться виключно у ступені окиснення +6.

Однак склад поверхні частинки (табл. 4.11) та її об'ємний склад (табл. 4.12) для зразків, синтезованих різними способами, відрізняються.

Таблиця 4.11

Атомні концентрації елементів у поверхневому шарі
частинок порошку S-TiO₂

Зразок	Атомна концентрація елементу, %(ат.)				Ti/S
	C	O	Ti	S	
1-8a	28,2 C-H ~ 95 % C-O ~ 5 %	50,7	17,9 Ti ⁴⁺ ~ 100 %	3,2 S ⁶⁺ ~ 100 %	5,59
1-7a	20,4 C-H ~ 95 % C-O ~ 5 %	56,7	18,9 Ti ⁴⁺ ~ 100 %	4,0 S ⁶⁺ ~ 100 %	4,7
1-6м	30,3 C-H ~ 90 % C-O ~ 10 %	50,0	16,8 E _{зв.} = 458,8 eВ Ti ⁴⁺ ~ 100 %	2,8 E _{зв.} = 168,8 eВ S ⁶⁺ ~ 100 %	6,0

Результатами РФЕС і РЕА встановлено, що найвищий вміст іонів Сульфуру у поверхневому шарі і на глибині 1–3 мкм характерний для зразків, золі яких випаровувались в автоклаві (1-8a, 1-7a).

Таблиця 4.12

Атомні концентрації елементів у об'ємі порошку S-TiO₂*

Зразок	Атомна концентрація елементу, %(ат.)			Ti/S
	O	Ti	S	
1-8a	66,80	32,78	0,41	79,95
1-7a	66,84	32,63	0,53	61,56

*без врахування Карбону

За даними РЕА (Ti/S ~ 60–80) елементний склад порошоків у шарі товщиною 1–3 мкм кардинально відрізняється від складу поверхні за даними РФЕС (Ti/S ~ 4–6). Тому можна припустити, що Сульфур сегрегує до поверхні частинок TiO₂.

Аналіз кривої зміни питомої поверхні порошоків S-TiO₂, золі яких гідротермально оброблені в автоклаві, дає змогу припустити, що невелика кількість Сульфуру приєднується до поверхні TiO₂. Результатом такого приєднання є значне зростання питомої поверхні порошоків (рис. 4.21 а). Така картина спостерігається доти, поки сульфурвмісні частинки утворюють рівномірний щільний шар навколо частинки TiO₂ (рис. 4.21 б). Наступним етапом приєднання сульфурвмісних частинок є утворення другого шару, що теж приводить до невеликого збільшення величини питомої поверхні (рис. 4.21 в). Однак внаслідок зшивання дисперсних частинок між собою (рис. 4.21 г) або збільшення їхнього діаметру значення величини питомої поверхні не може досягнути попередньої величини [342, 343].

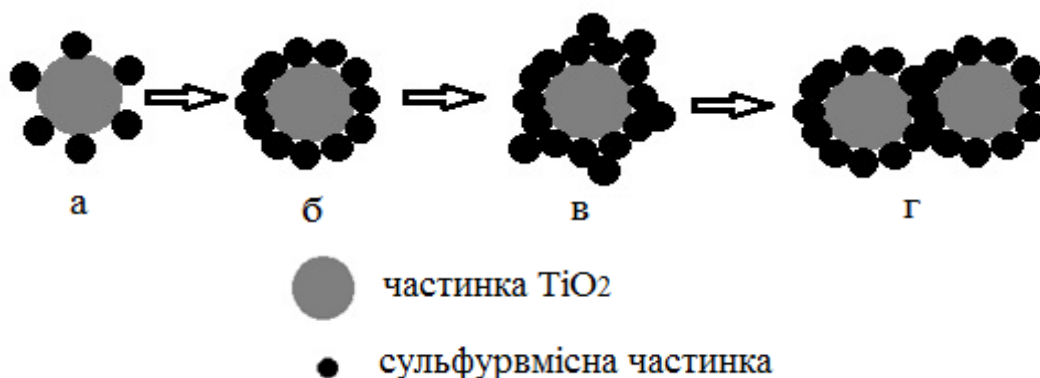
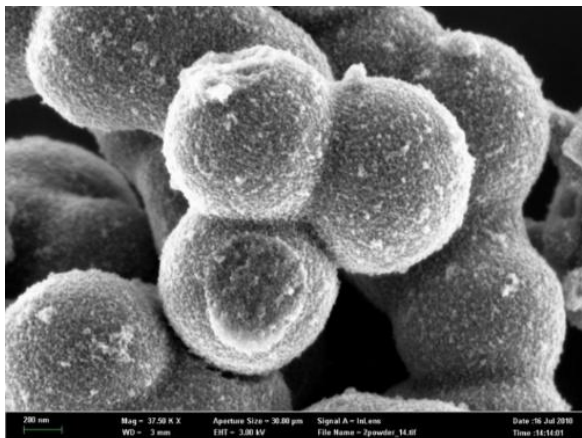


Рис. 4.21. Схема формування порошоків S-TiO₂

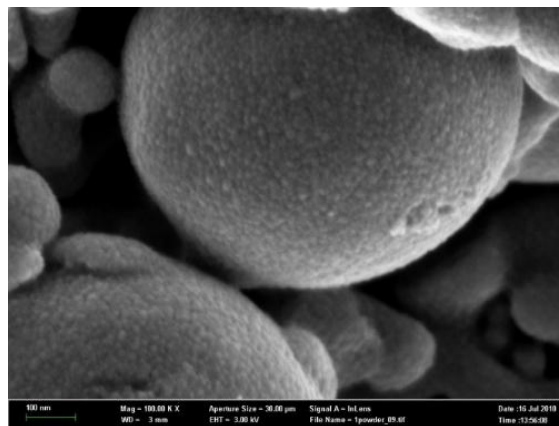
Висунуті припущення підтверджують мікрофотографії порошоків S-TiO₂, (рис. 4.22 а). Очевидно, що до відносно великої частинки TiO₂ (близько 1 мкм) сегрегують сульфурвмісні наночастинки з середнім діаметром ~ 10 нм. Однак згідно даних РСА порошок S-TiO₂ складається із частинок анатазу діаметром ~ 20 нм. Виходячи з цього, можна припустити, що до частинки анатазу сегрегують сірковмісні частинки, після чого утворені глобули з'єднуються між собою з формуванням сфери діаметром близько 1 мкм.

Аналогічно, на нашу думку, відбувається формування поверхні порошоків, синтезованих із золів термічно оброблених з одночасним перемішуванням і

нагріванням (режим 2). Невисока питома поверхня і відсутність її стрімкого зростання внаслідок модифікування Сульфуром пояснюється зростанням наночастинок між собою (рис. 4.17 б, 4.22 б).



a)



б)

Рис. 4.22. Мікрофотографії порошків S-TiO₂: а) 1-ба, б) 1-б

Отже, проведеними дослідженнями встановлено, що формування поверхні зразків синтезованих золь-гель методом відбувається таким чином. Сульфур в основному сконцентрований на поверхні частинок порошку у ступені окиснення +6. Слід також відмітити, що для більшості золь-гель зразків, золі яких обробляли за гідротермальних умов в автоклаві, величина питомої поверхні суттєво вища, порівняно з іншими зразками [384].

Встановлено, що оптимальними складами порошків є 1-ба і 1-бм, для яких характерна максимальна дисперсність і максимальний вміст Сульфуру. Щодо величини питомої поверхні, то оптимальними можна вважати склади з нижчим вмістом Сульфуру в порошках (1-8 і 1-9). Відомо, що фотокаталітичні властивості порошків залежать як від величини питомої поверхні, так і від вмісту Сульфуру [85, 169, 175, 177]. В зв'язку з цим, критерієм для кінцевого вибору оптимального складу порошків, технології і режиму синтезу слід вважати результати оцінки фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків.

4.7.2. Структура атомних угруповань на поверхні S-TiO₂

Структура синтезованих порошків TiO₂ (зразок 1) та S-TiO₂ (зразок 1-8a) досліджувалась за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії (рис. 4.23). Співставлення частот смуг поглинань свідчить про суміжний характер вказаних спектрів. Наведені спектри дають змогу виділити основні шість смуг поглинань в областях 3700–3500, 2350–2000, 1650–1000, 1470–1180, 1180–1030 та 750–400 см⁻¹ [385].

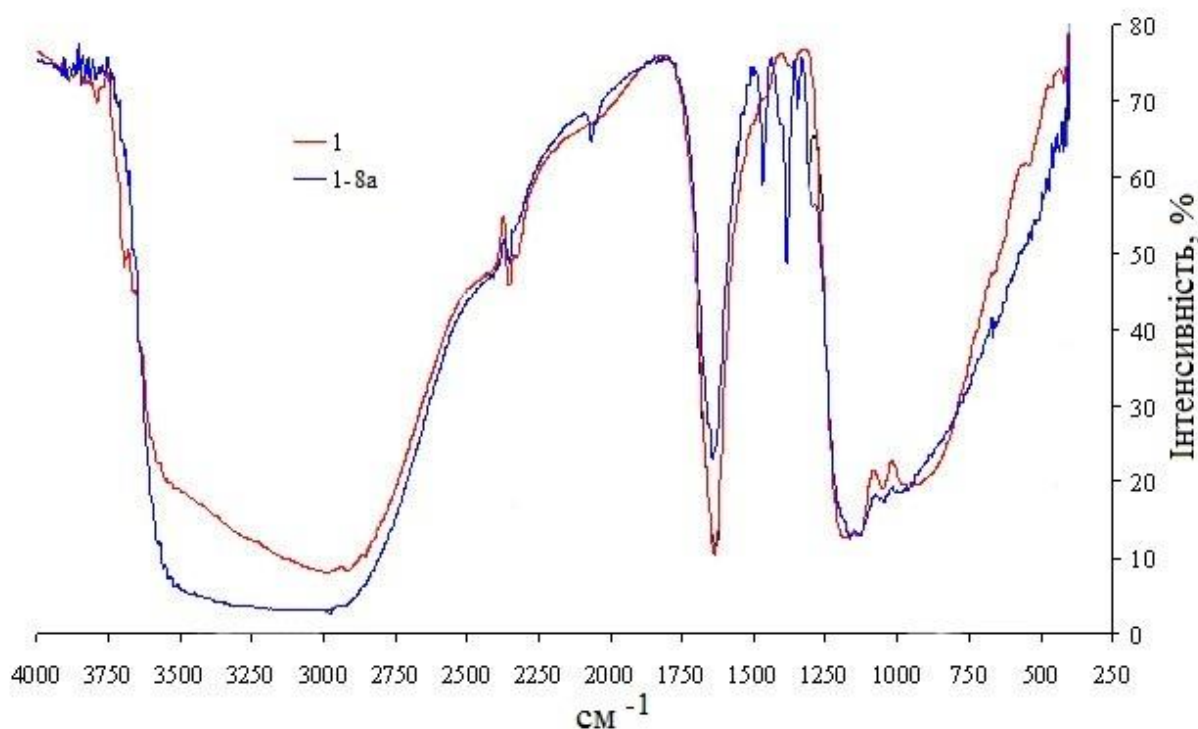
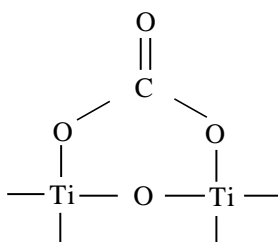


Рис. 4.23. Інфрачервоні спектри поглинання синтезованих порошків

У спектрах досліджуваних зразків поглинання за 3700–3500 см⁻¹ належать коливанням ν ОН зв'язків на поверхні TiO₂. Як видно з рисунку, для обидвох зразків поглинання в цій області малоінтенсивні, що пояснюється невеликою кількістю ОН-груп внаслідок достатньо високих температур випалювання зразків [386, 387].

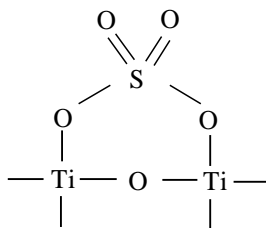
Смуги поглинання в областях 2350–2000 та 1650–1500 см⁻¹ відносяться до поглинань адсорбованого карбону оксиду [388]. Смуги поглинання в області 1700–1000 см⁻¹ характеризують коливання зв'язків в поверхневих карбонатно-карбокисільних сполуках. Коли ліганд порівняно високої симетрії координується з

металом, його симетрія знижується. На цьому базуються чисельні визначення типу координації аніону, для прикладу SO_4^{2-} чи CO_3^{2-} , з металом як монодентатного, хелатного бідентатного чи місткового бідентатного ліганду. В літературі [388, 389] для вивчення взаємодії карбону оксиду із поверхнею оксидів металів наводяться різновиди карбонатів за будовою, симетрія комплексів яких знижується в ряду: карбоксилат, некоординований карбонат, монодентатний та бідентатний карбонати. Коливання за $1560\text{--}1630$ та $1350\text{--}1420$ cm^{-1} дають змогу віднести утворену карбонатно-карбоксилатну групу до бідентатного карбонату:



Смуги поглинання в областях $2200\text{--}2000$ cm^{-1} своєю чергою, характеризують зворотну форму адсорбції CO і обумовлені коливаннями зв'язків C=O в комплексах, які руйнуються вже за 150 °C. Тільки така форма адсорбції спостерігається під час взаємодії карбону(II) оксиду за 20 °C з поверхнею TiO_2 . Коливання з максимумами за 2347 і 2064 cm^{-1} відносяться до адсорбованого CO. Як видно з рисунку, золь-гель порошки TiO_2 і S- TiO_2 практично не адсорбують CO.

Смуги поглинань за $1470\text{--}1000$ cm^{-1} характеризують групи, що містять сірку. Зокрема, згідно літературних даних [389] смуги за $900\text{--}700$ cm^{-1} відповідають зв'язкам ν S-O, $1100\text{--}1040$ cm^{-1} – ν S=O, $1400\text{--}1310$ і $1230\text{--}1120$ cm^{-1} – ν SO_2 . Наявність у модифікованому зразку коливань з максимумами 1467 , 1386 , 1344 , 1286 , 1157 , 1123 cm^{-1} (для спектру зразка 1-8a) дає змогу віднести їх до коливань зв'язків ν SO_2 , а утворену групу до сульфатів:



Згідно інформаційних джерел смуги поглинань в областях 1260–1150, 1080–1010, 700–600 cm^{-1} вказують на присутність групи SO_2OH . Зокрема, у наведених спектрах для обидвох зразків можна виділити слабкі смуги у вказаних областях. Очевидно, це можна пов'язати із перекриванням смуг, що характеризують коливання інших зв'язків.

Частоти коливань зв'язку ν O-O в іонах O_2^- ідентифікуються в інтервалі 1180–1060 cm^{-1} [388]. Як видно з рисунку, максимуми за 1172, 1123, 1036 cm^{-1} (зразок 1) та 1157, 1123, 1036 cm^{-1} (зразок 1-8a) дещо зміщені у низькочастотну область, однак, очевидно, відповідають за коливання зв'язків ν O-O. Власне наявність таких зв'язків прогнозує активність синтезованих порошків у фотокаталітичних процесах окиснення.

У наведених спектрах поглинання за 750–400 cm^{-1} належить коливанням зв'язків Ti-O і Ti-O-Ti. Зокрема, зникнення смуг поглинань поверхневих зв'язків Ti-O (750–550 cm^{-1}) викликане високотемпературним обробленням, що сприяє розриву поверхневих зв'язків катіон-оксиген [390]. Малоінтенсивні коливання в цій області також пояснюються тим, що кристали анатазу та рутилу належать до центросиметричних, тому для них справедливе правило альтернативної заборони, згідно якого власні неполярні коливання кристалічної ґратки TiO_2 активні в спектрах КР і неактивні в ІЧ-спектрах, і тільки полярні коливання проявляються в ІЧ-спектрах.

У результаті проведених структурних досліджень виявлено, що метод синтезу впливає на розміри, форму частинок порошку S- TiO_2 та його питому поверхню. Структурна будова при цьому залишається подібною. Можна припустити, що модифікування сіркою відбувається лише в межах поверхневих шарів TiO_2 , внаслідок чого ступінь модифікування буде лімітований. Можна вважати небажаним приєднання сірки і карбону одночасно до двох атомів титану, що призводить до «зшивання» титанкисневого каркасу. Проте, такі особливості структури не повинні призводити до пониження фотокаталітичних властивостей порошку S- TiO_2 .

4.8. Фотокаталітичні властивості синтезованого нанокристалічного S-TiO₂

4.8.1. Дослідження фотодеградації органічних барвників

Нанокристалічний титану(IV) оксид, модифікований Сульфуром, є одним із ефективних сучасних фотокаталізаторів, який можна застосовувати для фотокаталітичних процесів окиснення шкідливих речовин [391].

Для визначення краю поглинання синтезованого нанопорошку було знято УФ-спектри поглинання у діапазоні хвиль 200–800 нм (рис. 4.24).

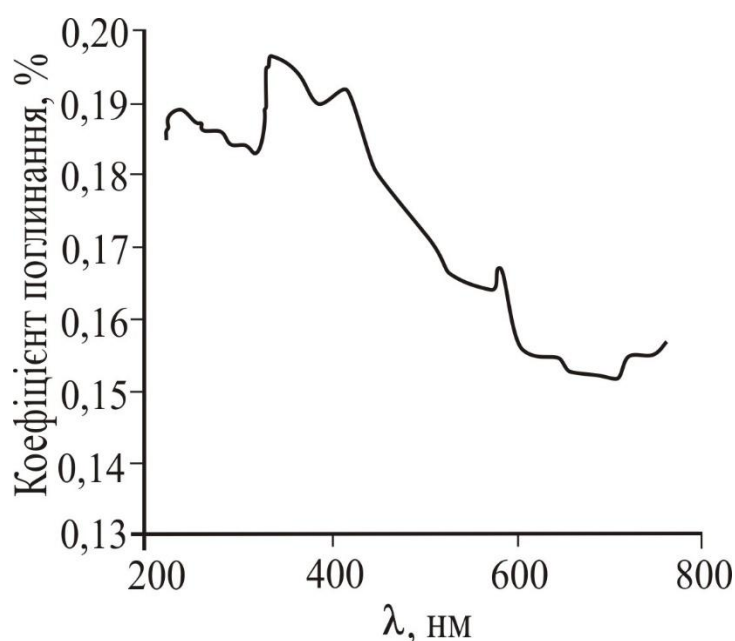


Рис. 4.24. Спектр поглинання порошку S-TiO₂

Спектр поглинання S-TiO₂ можна інтерпретувати так. Смуги з довжинами хвиль $\lambda = 244$ і 336 нм відповідають групі C=O, а $\lambda = 420$ нм – хромофору жовтого забарвлення. Хромофори – це атомні групи C=C, C=O, N=N, C=S, C=C–C=C, C=C–C=O, N=O, які спричиняють забарвлення речовин. Наявність групи C=O у жовтозабарвлених зразках S-TiO₂ також підтверджують ІЧ спектри (рис. 4.23).

Однак відомо, що карбоніл $\left(\text{C}=\text{O} \right)$ є слабким хромофором. Разом з тим,

ауксохроми здатні підсилювати забарвлення хромофорів. До ауксохром належать такі групи як COOH, SO₃H, OH та ін. Власне ці групи посилюють здатність

хромофорів поглинати світло та зсувають максимум його поглинання. ІЧ-спектри синтезованих модифікованих зразків підтверджують наявність ОН груп і невеликої кількості SO₂-ОН груп. Отже, жовте забарвлення порошків, очевидно, пов'язане з присутністю вказаних груп.

Згідно спектру край поглинання порошку S-TiO₂ рівний 420 нм, тобто край поглинання S-TiO₂ зсунутий у видимий діапазон.

Додатково знімалися спектри відбиття в діапазоні світлових хвиль 300–700 нм. Як видно з рис. 4.25 край поглинання порошку TiO₂ відповідає хвилі з довжиною 330 нм, тоді як для порошку S-TiO₂ немає чіткого порогу світлопоглинання, але зсув у видиму область помітний.

Отже, наведені спектри підтверджують, що за допомогою модифікації структури TiO₂ Сульфуром вдалось розширити область його світлопоглинання у видимий діапазон спектру.

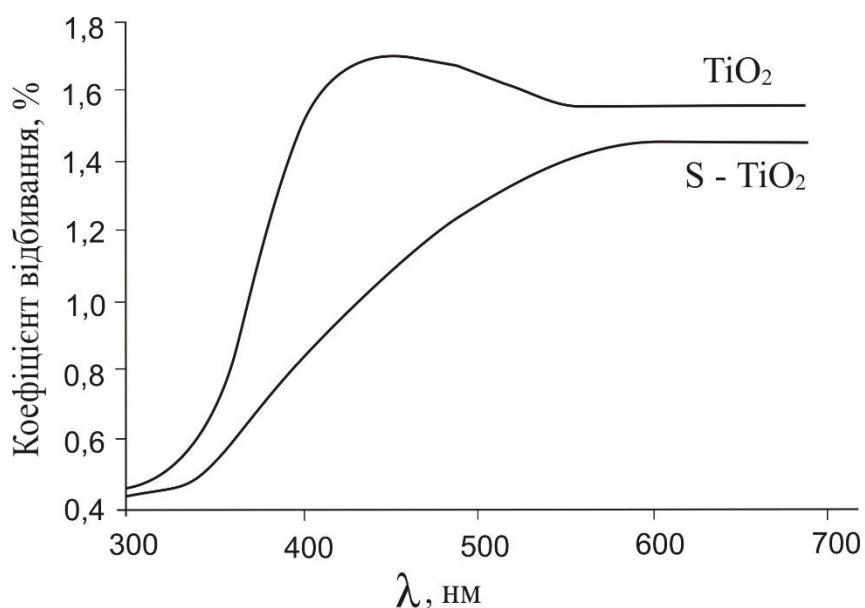


Рис. 4.25. Спектри відбивання порошків TiO₂ і S-TiO₂

Отримати плівкові фотокаталізатори можна двома способами: безпосереднє утворення неорганічних плівок під час синтезу самого фотокаталізатора або отримання органо-нерганічних плівок на основі синтезованого нанодисперсного порошку [392].

У цій роботі пропонується синтез гелеподібної системи на основі органічних сполук, в яку на стадії золю можна внести синтезований нанодисперсний порошок, і сформувати плівку чи покриття бажаної форми на поверхні.

Екологічно безпечним і простим є метод отримання «фізичного гелю». Як гелетвірний компонент можна використати полівініловий спирт, метилцелюлозу, поліакриламід, крохмаль, желатин, поліакрилову чи цитратну кислоту [300, 301, 312].

Зважаючи на доступність сировини та екологічність, для отримання фізичних гелів обрано желатин та полівініловий спирт (ПВС). Проте результати досліджень показали непрактичність використання желатину через нестабільність в'язкості гелю за кімнатної температури.

Для синтезу гелів на основі полівінілового спирту готували водні розчини із різним його вмістом (5, 10, 15, 20, 25 %(мас.)). Отримані розчини підігрівали упродовж 10 хв. Розчини із вмістом ПВС 25 і 20 %(мас.) миттєво переходять в гель, 15 %(мас.) – через 10–15 хв, а 5 %(мас.) – через 1 добу. За оптимальний вибрано розчин із вмістом ПВС 10 %(мас.), оскільки його перехід в гель відбувається приблизно через 2 год, що забезпечує належний перебіг фізико-хімічних процесів. Отриманий в'язкий розчин ПВС витримували за кімнатної температури 1 год, після чого вводили потрібну кількість синтезованого S-TiO₂ і пероксиду водню та перемішували. Потім розчин наносили на внутрішню поверхню кварцової кювети. Після утворення на поверхні гелю вона ставала придатною для проведення фотокаталітичних реакцій.

Із метою визначення оптимальної концентрації пероксиду водню для здійснення фотокаталітичної реакції деградації, водні розчини ПВС змішували з розчинами H₂O₂ різної концентрації (2, 4, 6, 8 %(мас.)). У кювети з гелеподібними покриттями наливали РБ. Вимірювання поглинання зразків проводили за різних часових інтервалів активації (рис. 4.26).

Наведена графічна залежність підтверджує, що вагомий вплив на процес фотодеградації, крім інтенсивності опромінення, має концентрація H₂O₂. Мінімальна тривалість деградації РБ ($\tau = 10$ хв) спостерігається у зразку із

вмістом пероксиду водню біля 6 %(мас.). Про закінчення фотокаталітичної реакції розкладання РБ свідчило повне знебарвлення зразків (рис. 4.27).

Для визначення впливу концентрації порошку S-TiO₂ на фотокаталітичну здатність готували гелі із різним його вмістом (2, 8, 14, 20 %(мас.)). Розчини містили оптимальну концентрацію пероксиду водню (6 %(мас.)). Кювети з нанесеними гелями заповнювали МС. Вимірювання поглинання зразків проводили аналогічно попереднім.

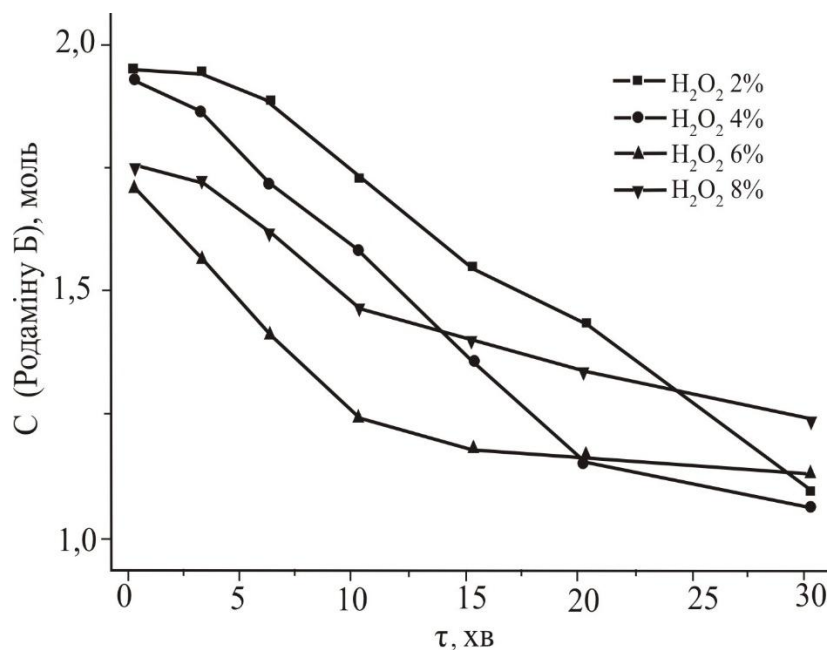


Рис. 4.26. Кінетичні залежності деградації РБ у зразках із різним вмістом H₂O₂ (2, 4, 6, 8 %(мас.))

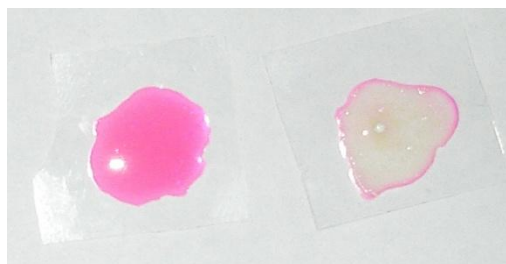


Рис. 4.27. Зразки до і після фотокаталітичної деградації РБ

Наведені кінетичні залежності (рис. 4.28) показують, що збільшення вмісту S-TiO₂ у гелі в 10 раз призводить до зменшення тривалості розкладання МС вже у

6 разів і становить 4 хв. Аналогічно закінчення фотокаталітичної реакції розкладання МС підтверджено повним знебарвленням зразків (рис. 4.29).

Отже, нанорозмірний S-TiO₂, введений в гелеподібну матрицю, проявляє високі фотокаталітичні властивості під час деградації органічних барвників, оскільки модифікація Сульфуром забезпечує сенсibilізацію його світлопоглинання у видимий діапазон спектру. Застосування S-TiO₂ разом з H₂O₂ дає можливість генерувати високоефективні радикали OH· для протікання повного окиснення шкідливих речовин і суттєво зменшити тривалість напівреакції, що є важливою характеристикою для широкого практичного застосування нанофотокаталізатора.

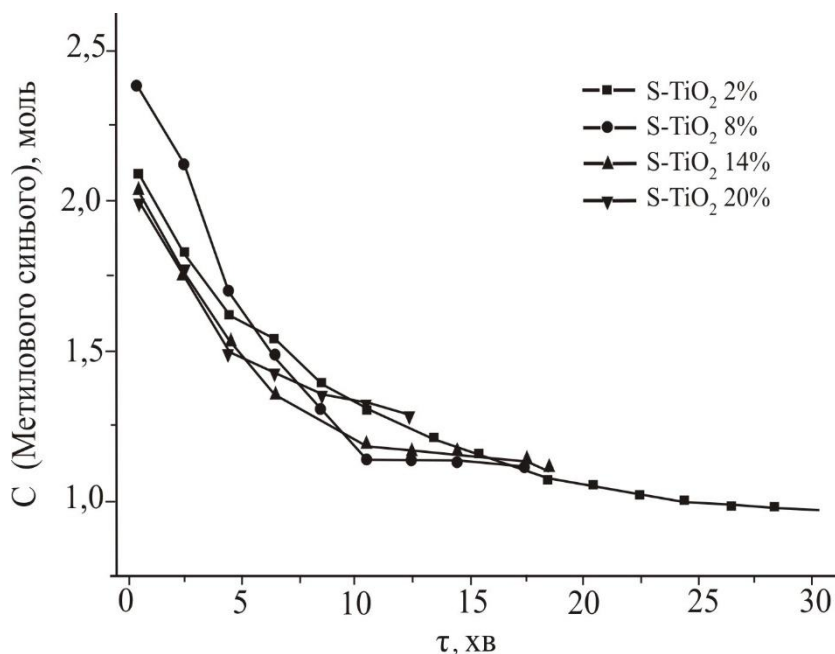


Рис. 4.28. Кінетичні залежності деградації МС у зразках із різним вмістом S-TiO₂ (2, 8, 14, 20 % (мас.))

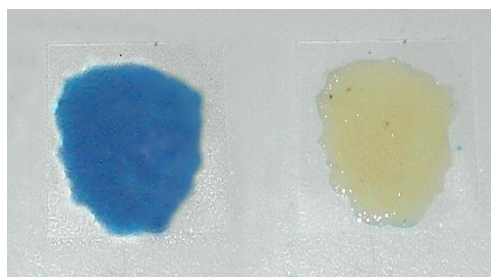


Рис. 4.29. Зразки до і після фотокаталітичної деградації МС

4.8.2. Газофазове розкладання летких органічних сполук

Вивчення кінетичних закономірностей реакції газофазового окиснення етанолу проводили згідно методик, описаних у розділі 2.

Зміна концентрації етанолу під дією УФ випромінювання з використанням порошоків S-TiO₂ має виражений гіперболічний характер (рис. 4.30, додаток В). Мінімальна тривалість деградації етанолу коливається в межах 15–25 хв, яка є значно меншою за тривалість окиснення етанолу з використанням еталонного зразка P25. Слід також відмітити, що зразок 1-6м, синтезований за режимом 2, практично не сприяє протіканню фотокаталітичної реакції.

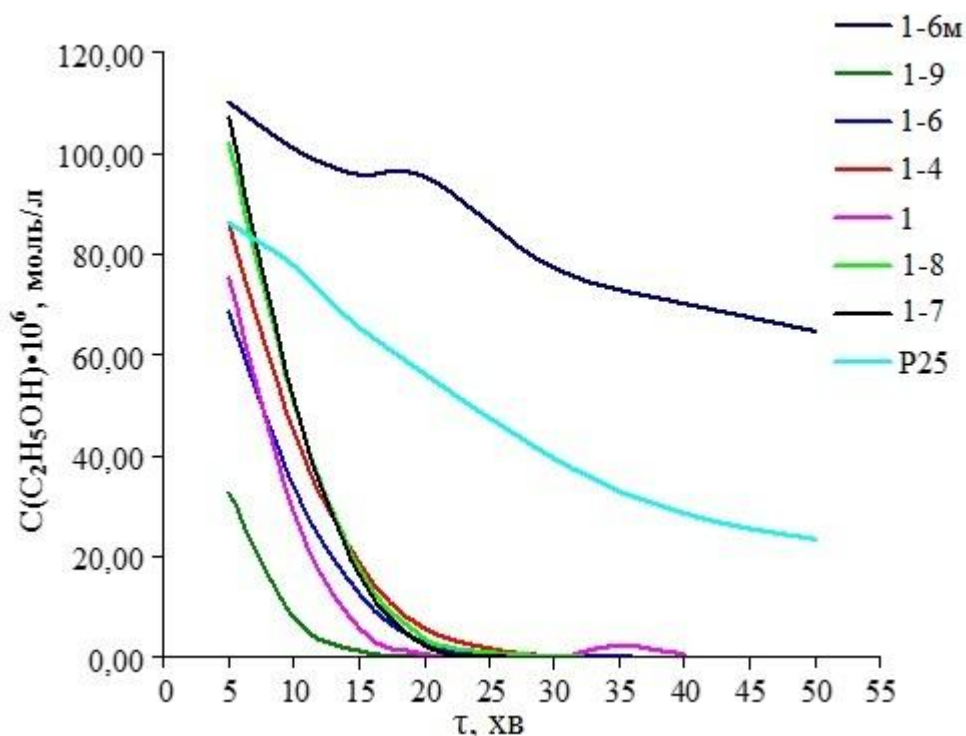


Рис. 4.30. Кінетичні залежності фотокаталітичного окиснення етанолу за участі порошоків S-TiO₂

Як відомо, процес розкладання етанолу переважно проходить через проміжну стадію утворення ацетальдегіду. Встановлено, що виділення ацетальдегіду впродовж фотокаталітичної реакції окиснення етанолу за участі нанопорошків S-TiO₂ має екстремальний характер (рис. 4.31 і додаток В). Значення максимальних концентрацій ацетальдегіду збігаються з мінімальними тривалостями розкладання етанолу, що становлять 15–20 хв [393].

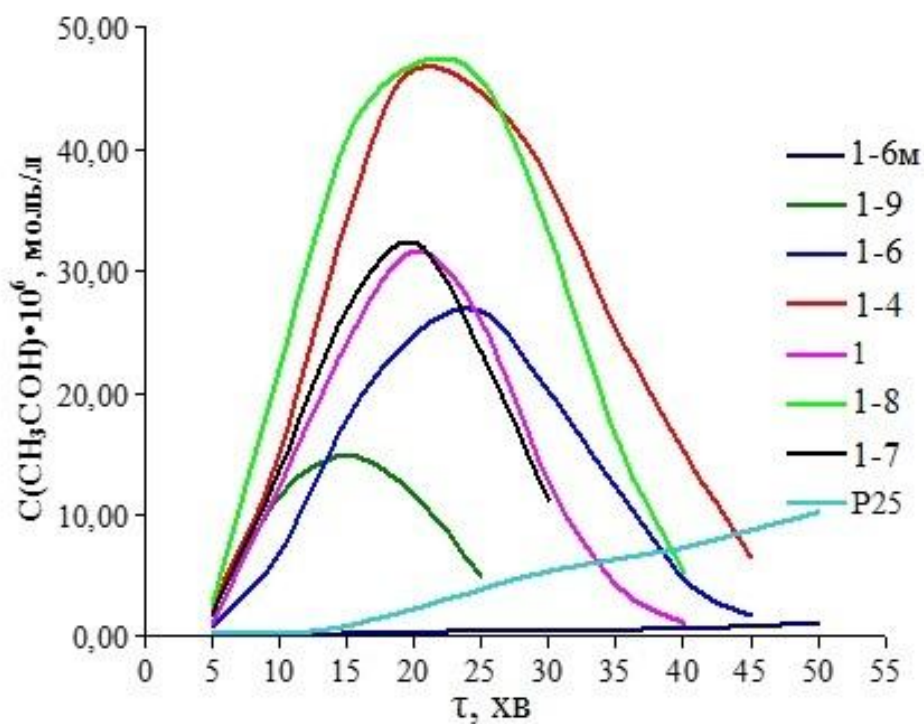


Рис. 4.31. Утворення ацетальдегіду впродовж фотокаталітичного окиснення етанолу під дією УФ світла за участі порошків S-TiO₂

Залежність швидкості фотокаталітичного окиснення етанолу від вмісту сірки має екстремальний характер (рис. 4.32). Максимальні швидкості газофазового розкладання етанолу ($10,9 \cdot 10^{-7}$ і $11,8 \cdot 10^{-7}$ моль/хв) характерні для порошків 1-8 і 1-7.

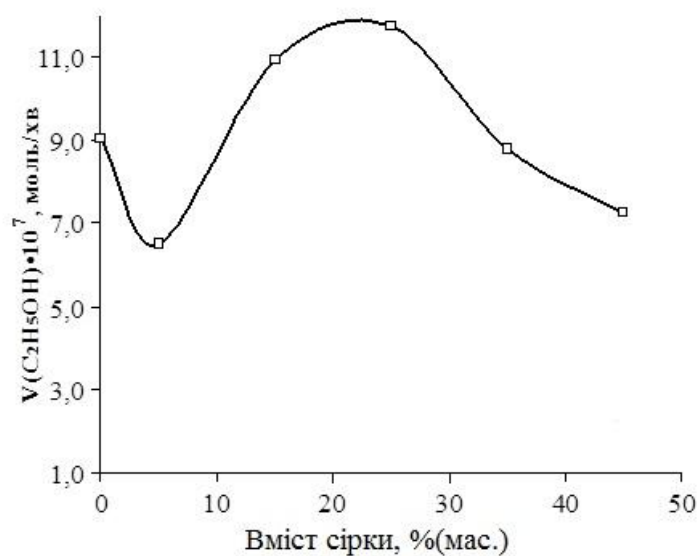


Рис. 4.32. Швидкість газофазового окиснення етанолу за участі синтезованого порошку S-TiO₂ під дією УФ світла

4.9. Висновки

1. Встановлено, що розмір колоїдних частинок в отриманих золях на основі тіосечовини і титану тетрабутилату не залежить від вмісту тіосечовини і коливається в межах 220–300 нм. Зміна порядку зливання компонентів для отримання золю не впливає на розмір колоїдних частинок і властивостей порошків.

2. Досліджено вплив температури сушіння золів на вміст сірки та агломерацію висушених порошків. При цьому встановлено, що зі зростанням тіосечовини у зразках вміст сірки значно зменшується, а ступінь агломерації, своєю чергу, знижується.

3. Оптимальними умовами випаровування золів слід вважати гідротермальні в автоклаві. У результаті синтезовано порошки із високою питомою поверхнею (117 м²/г). Визначено, що фазовий склад висушених золів відповідає модифікації анатазу і не залежить від виду розчинника та умов сушіння.

4. На підставі ДТА, СЕМ, РЕА, РФА рекомендовано оптимальний режим випалювання порошків: $T_{\text{вип.}}=500$ °С, $\tau_{\text{вип.}}=1$ год. Такий режим забезпечує отримання порошку TiO_2 з максимальним вмістом Сульфуру та найбільш розвиненою поверхнею.

5. Встановлено, що введення в систему хлоридної та нітратної кислот призводить до утворення неоднорідних гелей, а використання ацетатної та фосфатної кислот є недоцільним через неможливість знизити рН до оптимального значення 2, за якого швидкість гелеутворення максимальна.

6. Методами СЕМ, ПЕМ та РСА оцінено морфологічні параметри частинок S- TiO_2 . Встановлено, що золь-гель порошки утворені частинками діаметром ~20 нм, які збираються у сфери діаметром ~1 мкм.

7. Встановлено, що поверхневі шари наночастинок порошку S- TiO_2 містять в 10 разів більше іонів Сульфуру (~4,5 %(ат.)) порівняно із об'ємним вмістом (~0,5 %(ат.)), що свідчить про сегрегацію S^{6+} до поверхні наночастинок анатазу. Питома поверхня порошків зростає із збільшенням ступеня модифікування і

носить екстремальний характер. Встановлено структуру атомних угруповань на поверхні S-TiO₂.

8. Результати досліджень опубліковані у [342, 343, 383–385, 391, 393–395].

РОЗДІЛ 5

АДСОРБЦІЙНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОРОШКУ МАГНІЮ ГІДРОСИЛКАТУ ФУНКЦІЙНОВІСНИМ ВОДОРОЗЧИННИМ ПОЛІМЕРОМ

Серед великої кількості функціональних керамічних порошків заслуговують на увагу дрібнодисперсні низькомолекулярні порошки силікатної природи. Введення силікатних добавок у склад полімерних композитів дає можливість через вплив на надмолекулярну структуру матеріалів надавати їм таких специфічних властивостей як поверхнева активність, селективна проникність, сорбційна здатність, жаростійкість, а також регулювати їхні експлуатаційні властивості та отримувати вироби з високими фізико-механічними і теплофізичними характеристиками.

5.1. Розробка технологічного режиму отримання порошку магнію гідросилікату

Серед раніше досліджуваних силікатних функціональних порошків різними авторами [229–231] використовувались аморфний SiO_2 , тальк, каолін, кварц, слюда, силікат натрію. Одним з ефективних силікатних керамічних порошків є магнію гідросилікат загальної формули $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$.

Магнію гідросилікат зустрічається в природі у вигляді хризотил-азбесту, сепіоліту, тальку тощо. Однак промислове поширення має синтетичний порошок магнію гідросилікату, який застосовується як наповнювач в лакофарбовій, будівельній, полімерній, паперовій, керамічній та інших галузях промисловості. Крім того, перспективним є використання сорбційних властивостей магнію гідросилікату для вирішення екологічних проблем, а саме ліквідації нафтових забруднень, очищення біодизельного пального [203]. У літературі відсутні відомості щодо використання як наповнювача в полімерних композиційних матеріалах магнію гідросилікату.

У цій роботі досліджувалась технологія порошку магнею гідросилікату складу $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$, синтез якого найраціональніше проводити на основі водорозчинних силікатів, зокрема рідкого скла, завдяки доступності сировини і технологічності процесу.

Дослідженнями [396, 397] встановлено вплив природи рідкого скла на протікання таких процесів як осадження, золь-гель. Авторами показано, що молекулярно-масовий розподіл в калієвому рідкому склі, навіть за високих значень модуля, зміщений в бік олігомерних фракцій, а кількість полімерних утворень є значно меншою, ніж для натрієвого рідкого скла. Це, своєю чергою, призводить до зменшення активності взаємодії калієвого рідкого скла порівняно з натрієвим. Така відмінність може бути пояснена зменшенням іонної сили і збільшенням ефективного радіусу при переході від Na^+ до K^+ . Тому порошок магнею гідросилікату отримували в рідкій фазі методом осадження з натрієвого рідкого скла під дією на нього магнею хлорид гексагідрату $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [398, 399].

Отримання магнею гідросилікату методом осадження описується такою реакцією [400]:



Як видно процес отримання чистого гідросилікату ускладнює утворення вільного колоїдного SiO_2 , видалити який із системи проблематично.

Сіль магнею розчиняли у дистильованій воді за кімнатної температури.

Відомо, що на процес осадження силікатів металів з водорозчинних силікатів під дією хлоридів відповідних металів істотний вплив мають концентраційні чинники. Ці чинники істотно впливають на міжмолекулярні взаємодії у системі і визначають структуру продукту. Тому для коректності експерименту концентрація розчину магнею хлориду була однаковою і становила 1 моль/л. Було приготовано 4 серії розчинів на основі рідкого скла, модуль (n) якого становив 1,5; 2; 2,5 і 3. Для вивчення залежності характеру осадження співвідношення MgCl_2 : рідке скло (об. ч.) становило 1 : 0,33; 1 : 0,5; 1 : 1, 1 : 2 і 1 : 3.

Реакцію проводили за інтенсивного змішування вказаних інгредієнтів у потрібному співвідношенні, поступово доливаючи розчин солі магнею до рідкого

скла на магнітній мішалці за кімнатної температури. В результаті змішування відбувалося миттєве утворення білого осаду. Глибина осадження і характер системи значною мірою залежать від вмісту рідкого скла. Так за співвідношення MgCl_2 : рідке скло > 1 , коли має місце нееквівалентне співвідношення реагуючих компонентів, над осадом зберігається прозорий шар розчину, до складу якого найімовірніше входять натрію хлорид, вільний SiO_2 та непрореагований натрію силікат.

За співвідношення MgCl_2 : рідке скло < 1 утворюється суцільна густа маса осаду магнію гідросилікату. Можна передбачити, що в складі осаду крім гідросилікату присутній і вільний SiO_2 . Утворений натрію хлорид та залишки магнію хлориду в цьому разі захоплюються частинками осаду.

Після осадження розчини з осадом залишали на 1 добу.

Як вказується в роботі [400] в результаті реакції, крім гідросилікату, може утворитися магнію гідроксид, який адсорбується гелем SiO_2 . Оскільки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ дуже чутливий до дії CO_2 , то отриманий осад спочатку кип'ятили упродовж 15 хвилин, потім відмивали від іонів Na^+ та Cl^- дистильованою водою та сушили до постійної маси за температури 110–115 °С з отриманням білого порошку. Питома поверхня порошку становила 750–900 м²/кг. В більшості випадків порошок був зцементований у вигляді гранул і пластівців, причому тим більше, чим вищий модуль рідкого скла і його кількість у розчині [401, 402].

Результати хімічного аналізу порошоків (табл. 5.1) показали, що вміст SiO_2 збільшується як при зростанні модуля рідкого скла, так і при його загальному вмісті. Такий ріст цілком очевидний, враховуючи все більшу кількість непрореагованого вільного SiO_2 . Вміст MgO коливається в незначних межах 20–27 %, що дає змогу стверджувати про певну стабільність складу магнію гідросилікату.

Серед вказаних складів порошоків значно відрізняються за складом порошки, отримані на основі рідкого скла з модулем 3. В цьому разі відношення SiO_2/MgO зростає до 4–4,8. Немає сумніву, що це є результатом різкого збільшення вільного SiO_2 , кількість якого значно зростає зі збільшенням модуля рідкого скла. Реальне

співвідношення SiO_2/MgO в магнію гідросилікаті можна передбачити близьким до попередніх.

Таблиця 5.1

Склад та густина порошків

Модуль рідкого скла	Склад розчинів $\frac{\text{MgCl}_2}{\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2}$	Вміст оксидів, %(мас.)			$\frac{\text{SiO}_2}{\text{MgO}}$
		SiO_2	MgO	ВПП	
1,5	1:0,33	48,32	23,81	24,12	2,02
	1:1	51,90	24,44	19,40	2,12
	1:3	45,46	22,71	29,29	2,00
2,0	1:0,33	59,79	24,56	20,04	2,43
	1:1	57,68	22,86	24,24	2,52
	1:3	59,86	27,72	17,62	2,16
2,5	1:0,33	59,63	21,09	17,55	2,83
	1:1	59,24	20,21	18,22	2,93
	1:3	55,16	21,81	18,75	2,53
3	1:0,33	64,27	14,32	17,30	4,49
	1:1	66,01	16,16	15,00	4,08
	1:3	64,98	13,48	16,87	4,82

Значною мірою результати хімічного аналізу підтверджують значення густини порошку. Для максимальної коректності експерименту порошок просіювали через сито №0075.

Густина порошків знаходиться в межах $1,63\text{--}2,15 \text{ г/см}^3$ (рис. 5.1). Детальний аналіз дає змогу стверджувати, що зі зменшенням співвідношення MgCl_2 : рідке скло до 1 : 1 густина порошку зменшується. Аналогічна картина має місце для всіх значень модулів рідкого скла.

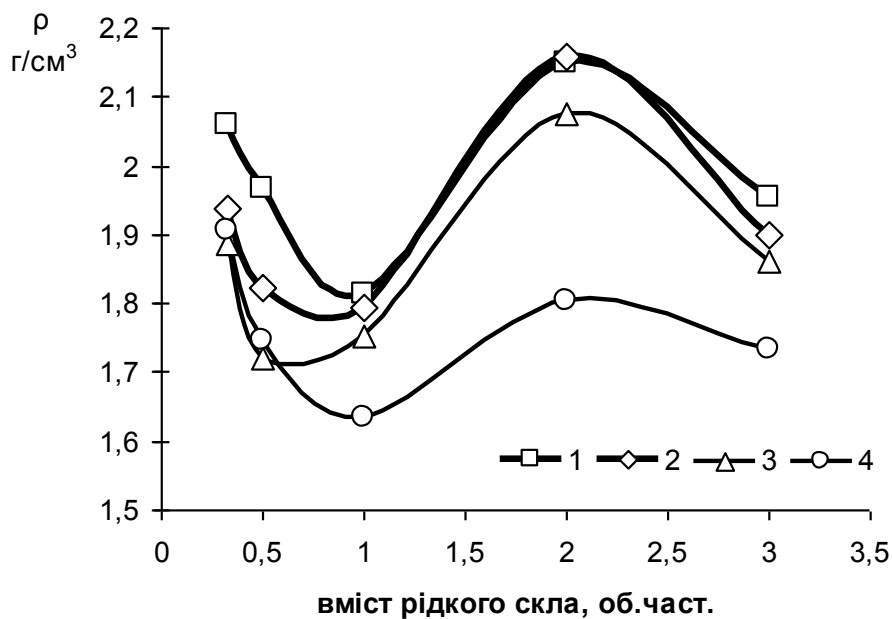


Рис. 5.1. Залежність істинної густини магнію гідросилікату від вмісту рідкого скла модуля: 1 – 1,5; 2 – 2; 3 – 2,5; 4 – 3

Така зміна густини є закономірною, враховуючи все більшу долю вільного SiO_2 в складі порошку. Переломним є відношення MgCl_2 : рідке скло = 1 : 2, коли на всіх кривих спостерігається екстремум. Очевидно таке співвідношення є оптимальним для найповнішого перебігу реакції і максимального утворення магнію гідросилікату.

Для контролю за процесами, які відбуваються під час термічного оброблення ксерогелів, було проведено комплексний диференційно-термічний аналіз.

Результати диференційно-термічного аналізу порошку (рис. 5.2), отриманого з рідкого скла ($n=2,5$), показали, що в початковий момент виділяється вільна волога (температура ендоефекту рівна $147\text{ }^\circ\text{C}$). Втрата маси до температури $200\text{ }^\circ\text{C}$ складає 17 %. Під час подальшого нагрівання до температури $780\text{ }^\circ\text{C}$ має місце втрата маси до 5 %.

За $815\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається незначний ендоефект. Можна допустити, що він викликаний частковим топленням порошку. В області $780\text{--}865\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається наступна різка втрата маси (2 %). Під час подальшого нагрівання має місце стрімкий екзоефект із максимумом за $865\text{ }^\circ\text{C}$, який викликаний кристалізацією суміші.

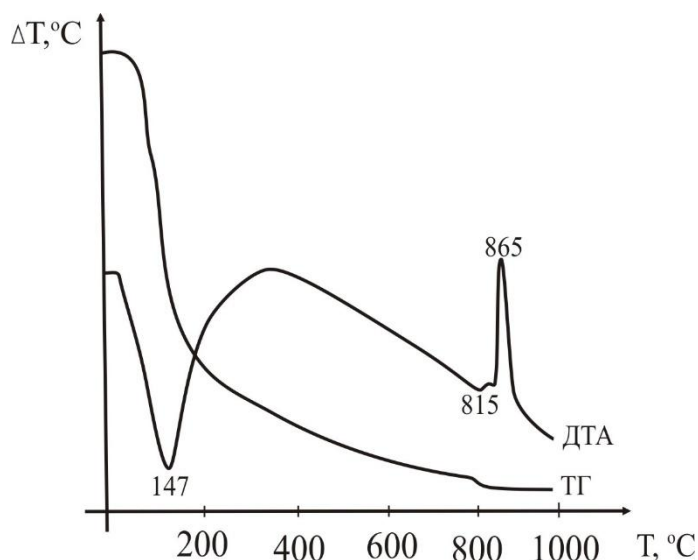


Рис. 5.2. ДТА магнію гідросилікату ($\frac{MgCl_2}{Na_2O \cdot nSiO_2} = 1$)

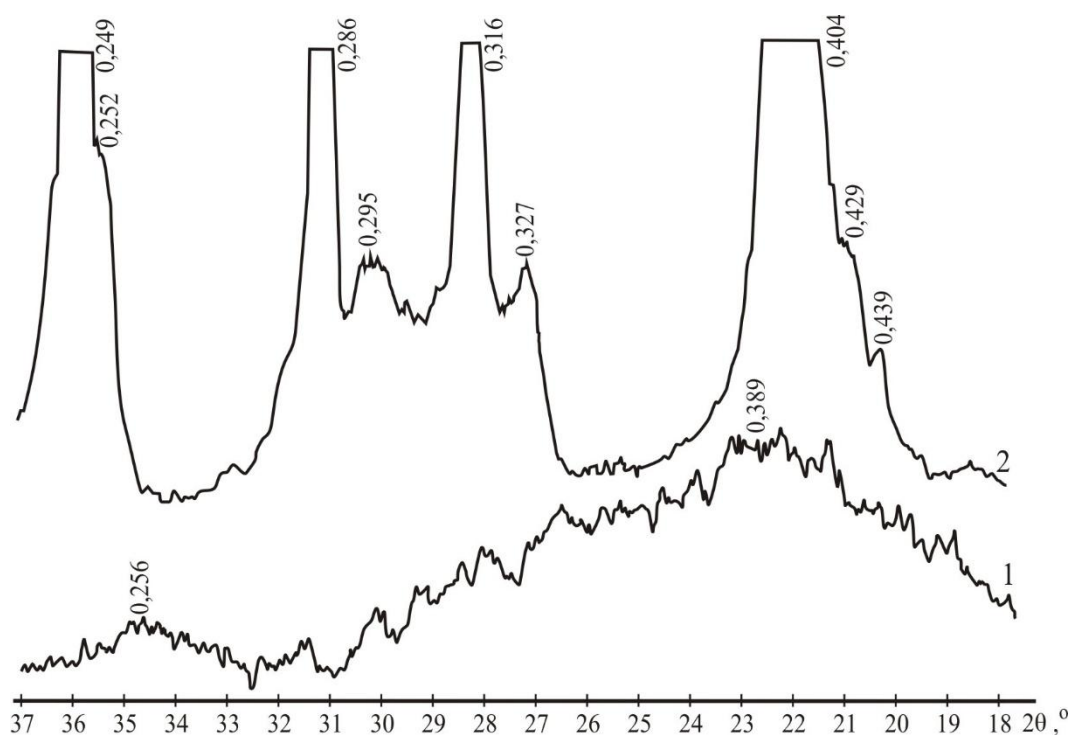


Рис. 5.3. Дифрактограма порошоків після термооброблення за температури, °С:

1 – 105–115; 2 – 880

Структура висушених порошоків згідно рентгенофазового аналізу є рентгеноаморфною (рис. 5.3, крива 1). На дифрактограмі спостерігається два аморфних «гало» в області $2\theta = 19\text{--}25$ і $33\text{--}37^\circ$.

Підтвердженням процесу кристалізації є отримана дифрактограма порошку після термооброблення за 880 °С упродовж 2 год (рис. 5.3, крива 2). Результати переконливо свідчать про утворення двох фаз: енстатиту $MgO \cdot SiO_2$ ($d/n=0,317; 0,287; 0,249$ нм) та SiO_2 ($d/n=0,404; 0,285; 0,249$ нм).

5.2. Вивчення механізму адсорбційного модифікування порошків магнію гідросилікату та впливу ПВП-силікатного наповнювача на структуру та властивості композиту

Отримання сучасних полімернеорганічних композиційних матеріалів є важливим і актуальним завданням. Одним з основних складових таких композитів є мінеральний порошкоподібний наповнювач. Вище зазначалось, що найбільш часто використовують дрібнодисперсні силіційвмісні порошки, зокрема тальк, каолін, кварц, слюду. Проте одним із перспективних наповнювачів під час отримання конструкційних пластмас може слугувати високодисперсний порошок магнію гідросилікату. Як показують результати досліджень [403] особливий ефект досягається у випадку модифікування поверхні мінеральних порошків полімерними плівкоутворювачами.

Для покращення властивостей мінеральних порошків доцільно здійснювати модифікування їх структури, зокрема, водо- та спиртоворозчинними полімерами, що містять в своєму складі функційноактивні групи, зокрема, полівінілпіролідон (ПВП), полівініловий спирт (ПВС), натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ), полівінілбутираль (ПВБ) [404, 405]. Найбільш перспективним для створення полімер-силікатних матеріалів є ПВП, що проявляє високу здатність до комплексоутворення з силікатними групами. В роботах [406, 407] встановлено, що ефективність дії модифікаторів залежить від умов їх введення в систему. Тому метою цього етапу роботи є дослідження впливу модифікатора на морфологічні особливості магнію гідросилікату залежно від способу його введення.

Модифікований порошок магнію гідросилікату (МГС) отримували за такою технологією. Як вихідні компоненти використано натрієве рідке скло (модуль $n=2$, концентрація $C=1$ моль/л) та магній хлорид гексагідрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

(концентрація $C=1$ моль/л). Приготовані розчини зливали при співвідношенні $MgCl_2$: рідке скло (об. ч.)=1 : 1.

Як модифікатор використовували полівінілпіролідон (ПВП).

Модифікування проводили двома різними методами:

1. Механічним перемішуванням в твердому стані попередньо отриманого порошку магнію гідросилікату і порошку ПВП в кількості 5 % (мас.) (режим 1);

2. Співосадженням у розчині. При цьому концентрацію полімеру в розчині змінювали у межах від 0,05 до 0,35 осн.-моль/л. Процес осадження проводився за кімнатної температури на магнітній мішалці аналогічно до немодифікованого магнію гідросилікату. Змішування компонентів проводили за двома схемами:

а) до рідкого скла поступово доливали розчин солі магнію, а потім вводили розраховану кількість ПВП (режим 2);

б) до рідкого скла додавали ПВП і перемішували до повного його розчинення з подальшим поступовим доливанням розчину солі магнію (режим 3).

Для встановлення повноти осадження полімерсилікатного композиту проведений кількісний аналіз його виходу у фільтратах. Результатами досліджень встановлено (табл. 5.2), що за низьких концентрацій ПВП (0,05–0,2 осн.-моль/л) у початковому розчині спосіб його введення незначно впливає на повноту осадження, що може бути пов'язано з сильними міжмолекулярними взаємодіями у системі. При збільшенні концентрації ПВП у системі від 0,25 до 0,35 осн.-моль/л спостерігається зменшення повноти осадження силікату, причому більшою мірою для ПВП, який попередньо розчиняли у солі магнію (режим 2). Це можна пояснити зменшенням взаємодій у системі через збільшення вільних молекул полімеру. Згідно з [408] такий вплив ПВП може бути пояснений перерозподілом міжмолекулярних взаємодій у системі. Так, у випадку розчинення ПВП у розчині магнію хлориду, очевидно, утворюється комплекс метал-полімер, а у випадку розчинення в рідкому склі відбуваються конформаційні зміни макромолекул ПВП.

Вплив способу введення ПВП на повноту осадження
полімерсилікатного композиту

Спосіб введення ПВП	Вихід полімерсилікатного композиту (%) за концентрації ПВП (осн.-моль/л)						
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
Без ПВП	98,69						
Режим 2	97,56	95,88	94,75	93,21	90,84	88,45	84,23
Режим 3	97,95	96,69	95,92	95,21	92,43	90,12	88,36

Встановлено, що концентрація ПВП у розчині 0,2 осн.-моль/л за попереднього його розчинення у натрієвому рідкому склі є оптимальною для забезпечення повноти осадження, а також ефективного модифікування отриманого високодисперсного силікату.

Для встановлення морфологічних особливостей порошку магнію гідросилікату модифікованого ПВП за різними режимами проведено комплекс інструментальних методів досліджень: диференційно-термічний (ДТА), ІЧ-спектроскопічний (ІЧС), електронномікроскопічний (ЕМА).

Результати ЕМА свідчать про те, що отримані модифіковані порошки за режимом 1 (рис. 5.4, а) відзначаються значною неоднорідністю структури та полідисперсністю частинок, мають місце окремі включення ПВП. При цьому, розмір утворень становить 40–600 нм. Введення ПВП на стадії отримання МГС (режим 2, рис. 5.4, б) приводить до утворення однорідної структури з розміром окремих частинок сферичної форми 60–70 нм, а їхніх агрегатів – 300–400 нм. Слід відзначити, що порошок, одержаний за режимом 3, характеризується дещо більшим розміром первинних частинок – 80–90 нм і агрегатів – 600–700 нм. При цьому, не спостерігається наявності окремих фаз, які збагачені макромолекулами ПВП.

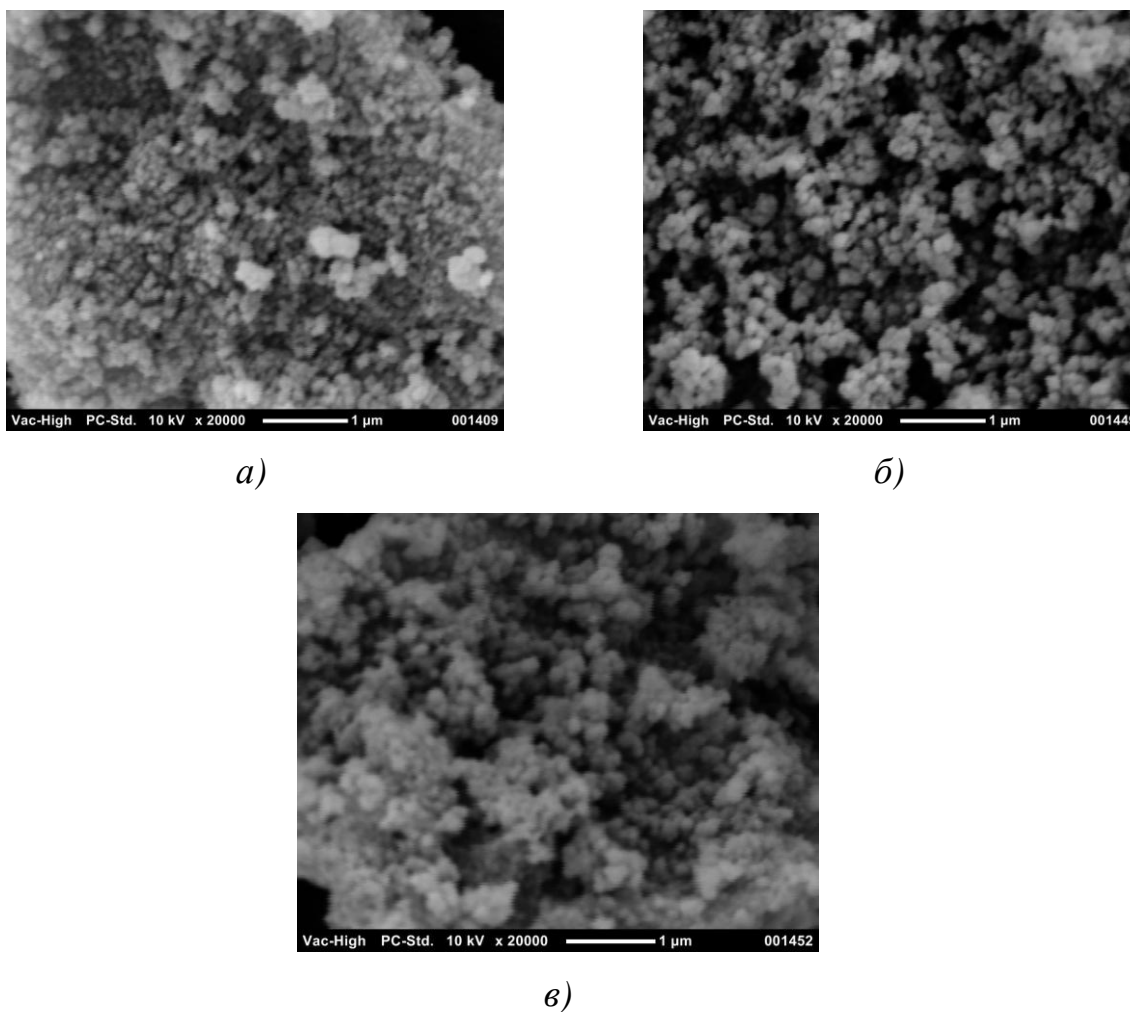


Рис. 5.4. Мікрофотографії порошків МГС, модифікованих за режимом:

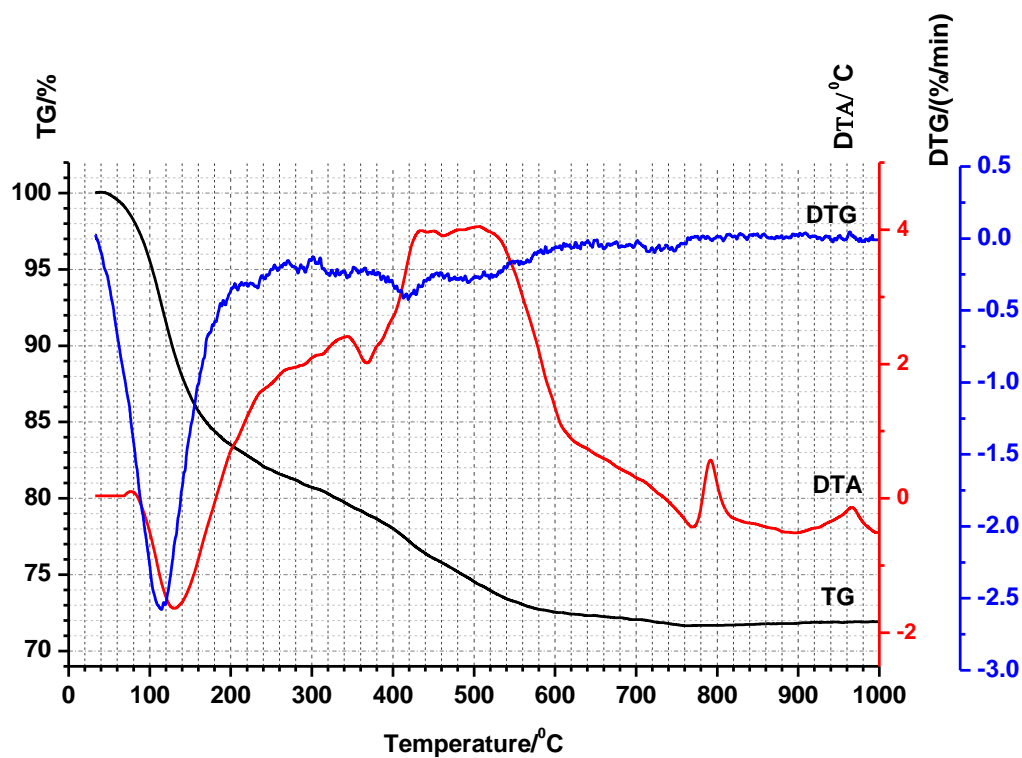
а – 1; б – 2; в – 3

На нашу думку, це пов'язано з тим, що первинні частинки МГС–ПВП формуються на початкових стадіях процесу осадження із золю рідкого скла та макромолекул полімеру під дією магнію хлорид гексагідрату. Оскільки розміри клубків ПВП в розчині натрійового рідкого скла в декілька раз перевищують розмір частинок золю рідкого скла [409], то очевидно, що макромолекула ПВП здатна одночасно адсорбуватися на поверхні декількох частинок. При цьому, наступний етап процесу осадження пов'язаний з утворенням агрегатів наночастинок з адсорбованим шаром полімеру, з яких формується кремнієвий скелет із рівномірно розподіленими в ньому включеннями ПВП. Такі фізико-хімічні закономірності процесу утворення ПВП-силікатного матеріалу

підтверджуються проведеними дериватографічними та ІЧ-спектроскопічними дослідженнями [410].

Згідно результатів ДТА на кривих досліджуваних зразків (рис. 5.5)

a)



b)

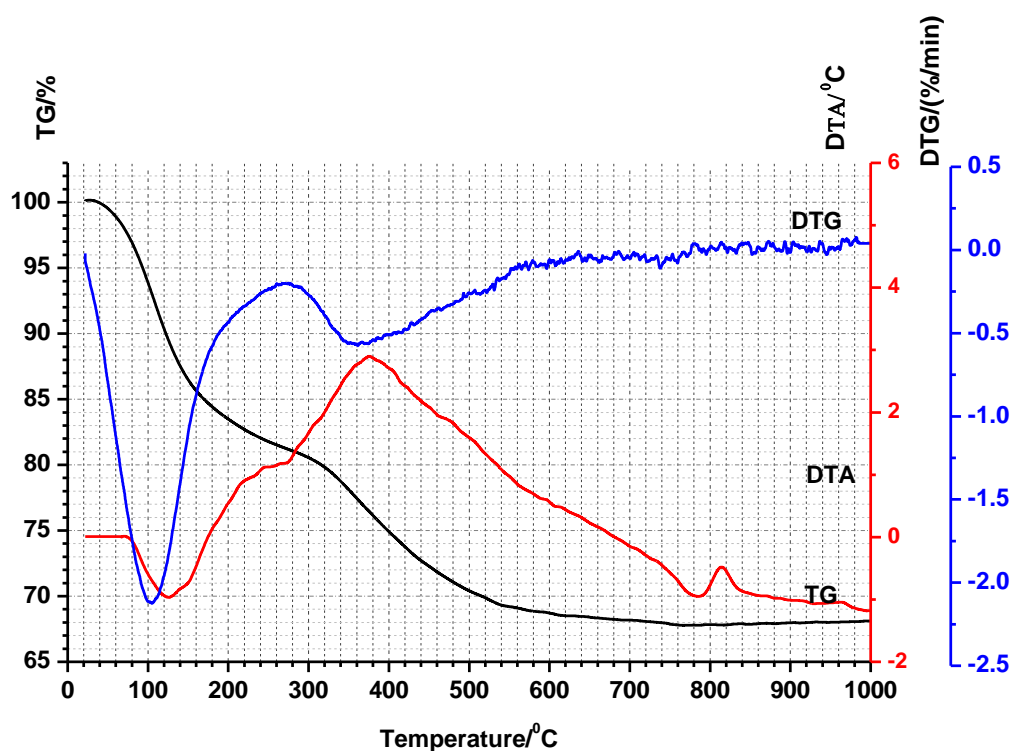
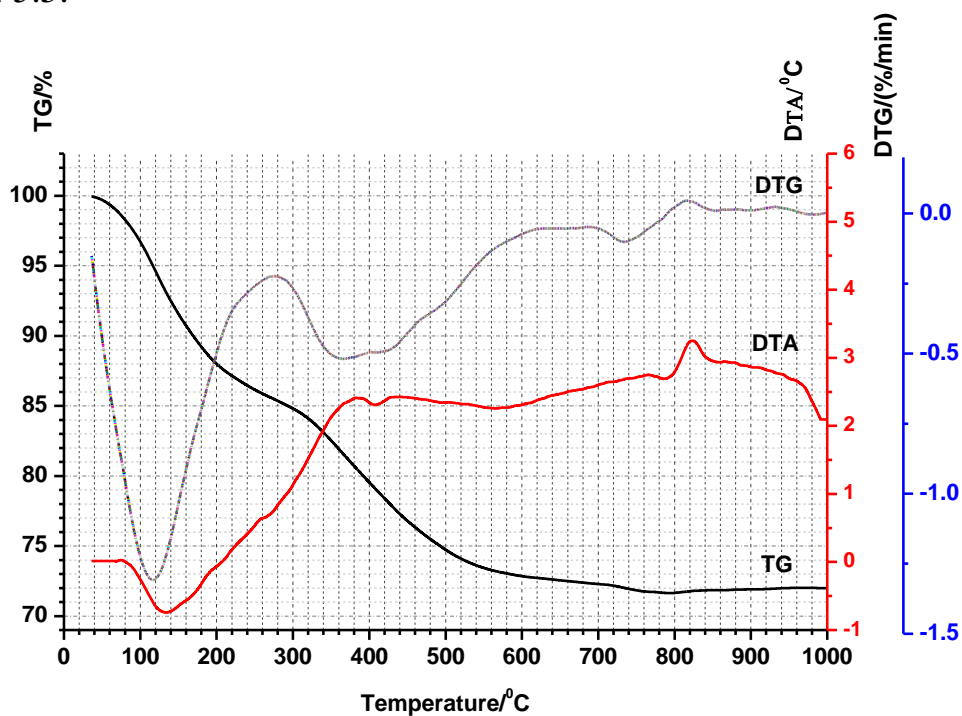


Рис. 5.5. Дериватограми порошоків МГС, модифікованих ПВП за режимом:

а – 1; б – 2; в – 3

продовження рис. 5.5.

в)



спостерігається значний ендотермічний ефект в області 20–220 °С із максимумом за температур 125–130 °С. Він обумовлений виділенням фізично-зв'язаної води. Втрата маси при цьому становить 13–17%. Слід відзначити, що для зразків 2 і 3 пік є розширеним. Це пояснюється тим, що ПВП здатний брати участь в реакціях комплексоутворення, зокрема, утворювати гідратні комплекси [406].

В області 220–620 °С має місце значна втрата маси ($\Delta m=10,3-14\%$), що пов'язано з вигоранням органічної складової (ПВП). При цьому вигляд кривих ДТА зразків 1 і 2, 3 дещо відрізняється. Зокрема, для зразка 1 на кривій ДТА (рис. 5.5, а) спостерігаються два чітко виражених екзоефекти, що свідчить про інтенсивне вигорання органічної складової. Перший екзотермічний ефект має місце в температурному діапазоні 310–370 °С з максимумом за температури 340 °С і втратою маси 2 %. Другий широкий екзоефект реєструється в температурному діапазоні 370–620 °С з максимумами за температур 440 і 505 °С і втратою маси 6,3 %.

У випадку зразків 2 і 3 (рис. 5.5, б, в) реєструється один зміщений в область вищих температур екзотермічний ефект з максимумом за температури 375–385 °С. Втрати маси при цьому складає приблизно 12 %

Авторами [404, 405] отримано ПВП-силікатний композиційний матеріал внаслідок сумісного осадження ПВП і натрієвого рідкого скла. Ними встановлено, що при введенні ПВП в рідке скло процес коагуляції відбувається внаслідок утворення циклічного комплексу за участю карбаматної групи ПВП.

Можна стверджувати, що і в нашому випадку за наявності силікатних груп відмінність на кривих ДТА порошків магнею гідросилікату, модифікованих ПВП за різними режимами свідчить про те, що у випадку їх осадження в присутності ПВП формуються спільні гідратні оболонки та мають місце міжмолекулярні взаємодії між функціональними групами ПВП та натрієвого рідкого скла. Очевидно, що при осадженні ПВП в системі рідке скло-розчин магнею хлориду за режимами 2 і 3 утворюється матеріал, в якому макромолекули ПВП внаслідок фізичних взаємодій із функційними силікатними групами не тільки адсорбовані на поверхні каркасного матеріалу, але й рівномірно розподілені всередині нього [411].

В області 770–860 °С має місце екзоэффект з максимумом за 790–820 °С, який викликаний кристалізацією суміші. Втрати маси при цьому не спостерігається. Проте слід відзначити, що для зразка 1 на кривій ДТА (рис. 5.5, а) реєструється додатковий екзоэффект у температурному діапазоні 920–1000 °С з максимумом за температури 970 °С, що пов'язано з кристалізацією нових фаз.

Результати диференційно-термічного аналізу ксерогелів (числові значення втрат мас на кожній із стадій) наведено в табл. 5.3.

Структурні особливості синтезованих порошків детально вивчали методом ІЧС. На рис. 5.6 зображено ІЧ-спектри поглинання магнею гідросилікату: чистого та модифікованого ПВП за різними режимами.

При співставленні частот смуг поглинань немодифікованого порошку МГС з модифікованим, цілком очевидно, що спектри мають подібний характер з певним відхиленням в окремих областях. Наведені спектри дають змогу виділити основні шість смуг поглинань в областях (см^{-1}): 3600–3000, 2000–1500, 1550–1400, 1300–900, 600–400, 670–640, які відповідно відносяться до коливань валентних ОН-груп,

деформаційних ОН-груп, деформаційних зв'язків Mg-O, валентних зв'язків Si-O, деформаційних зв'язків Si-O та валентних зв'язків Mg-O.

Таблиця 5.3

Результати диференційно-термічного аналізу порошку магнею гідросилікату

Метод отримання	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %	Температура максимальної втрати маси, °С	Температура ефекту, °С
1	2	3	4	5	6
Режим 1 (зразок 1)	I	20 – 220	17,1	117	130 (ендо-)
	II	220 – 370	4,0	–	340 (екзо-)
	III	370 – 620	6,3	420	440, 505 (екзо-)
	IV	620 – 770	0,9	–	–
		770 – 830	–	–	790 (екзо-)
		830 – 920	–	–	–
		920 – 1000	–	–	970 (екзо-)
			Всього: 28,3		
Режим 2 (зразок 2)	I	20 – 220	17,4	105	125 (ендо-)
	II	220 – 280	1,5	–	–
	III	280 – 620	11,9	360	375 (екзо-)
	IV	620 – 770	0,7	–	–
	V	770 – 1000	–	–	815 (екзо-)
			Всього: 31,5		
Режим 3 (зразок 3)	I	20 – 220	12,8	120	130 (ендо-)
	II	220 – 280	1,4	–	–
	III	280 – 620	12,6	360	385 (екзо-)
	IV	620 – 780	1,5	–	–
	V	780 – 1000	–	–	825 (екзо-)
			Всього: 28,3		

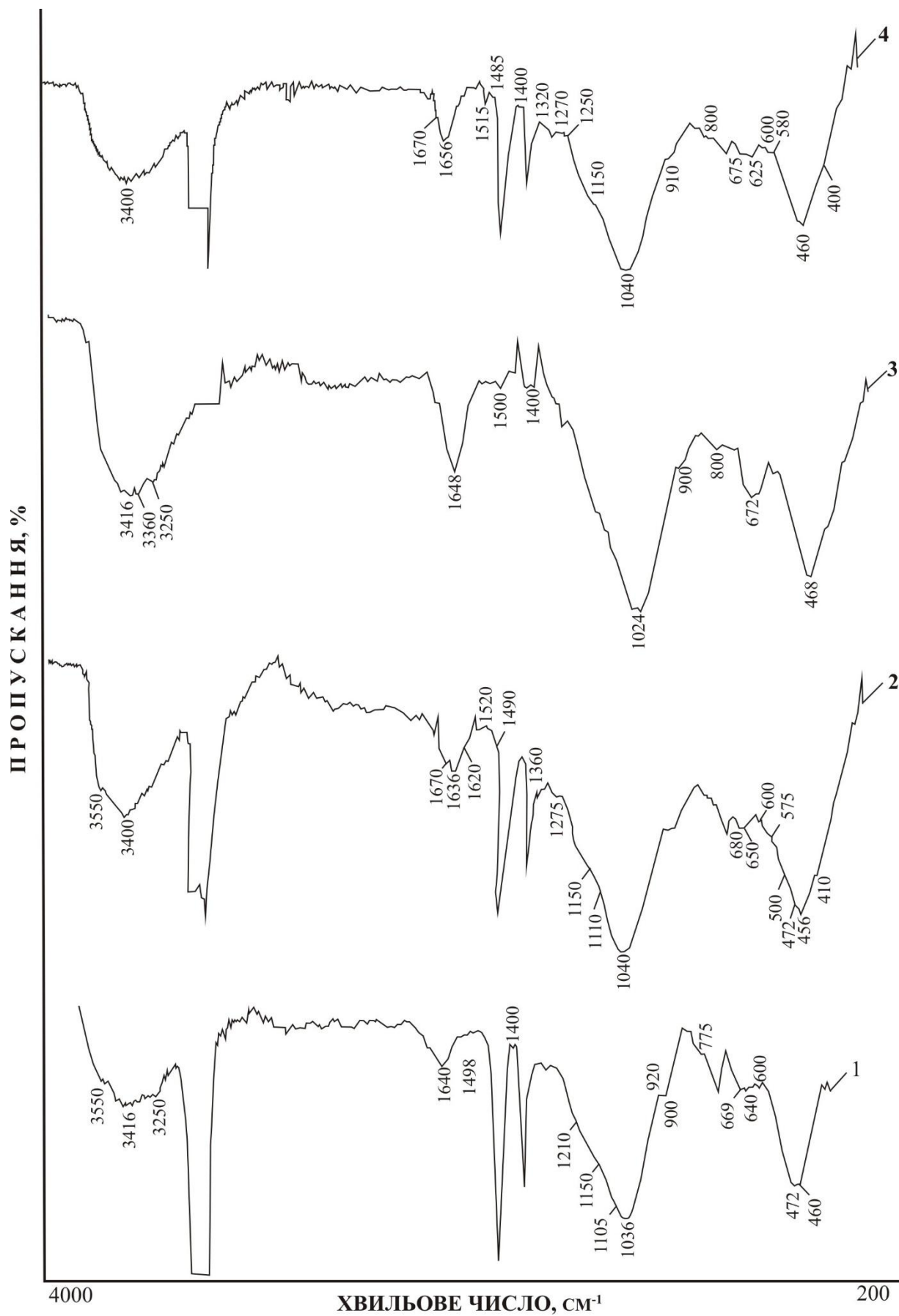


Рис. 5.6. ІЧ-спектри поглинання чистого (1) і модифікованого порошоків за режимом: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3

Коливання валентних ОН зв'язків в області $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ для модифікованих зразків є менш інтенсивні й зміщені в область нижчих частот. Це можна пояснити зменшенням кількості ОН-груп внаслідок модифікування МГС ПВП.

У спектрі синтезованого порошку магнею гідросилікату реєструється широка смуга за 1640 см^{-1} , інтенсивність якої зменшується для модифікованих порошків. Вона характерна для деформаційних коливань ОН-груп.

Асиметричним валентним коливанням Si-O відповідає смуга 1090 см^{-1} . Однак на цих спектрах спостерігається зміщення смуги до $1040\text{--}1024\text{ см}^{-1}$, що узгоджується з даними [412, 413]. Зміну частоти коливань вказаної смуги можна пов'язати з асиметричними коливаннями зв'язку Si-O в мостикових групах Si-O-Mg. Крім того, в даній області присутня смуга з максимумом $900\text{--}910\text{ см}^{-1}$, яку за даними [413] слід віднести до асиметричних коливань Si-OH.

Валентним коливанням зв'язку Mg-O належить смуга з мінімумом за 669 см^{-1} . В гідросилікаті вказані коливання спостерігаються також смугою за 640 см^{-1} , а в модифікованому за режимом 1 ця смуга стає широкою і розмитою з виділенням в смугу з максимумом $680\text{--}650\text{ см}^{-1}$. В гідросилікаті, модифікованому за режимом 2 і 3, значно зростає інтенсивність валентних коливань Mg-O і зміщуються до 675 см^{-1} , що можна пов'язати з деформованістю октаедрів MgO_6 .

На спектрах синтезованих порошків реєструється широка смуга в області $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, яка підтверджує спотвореність октаедрів MgO_6 в магнею гідросилікаті.

Смугу з максимумом за 472 см^{-1} слід віднести до коливань зв'язку Si-O-Mg, що узгоджується з даними [412]. При цьому слід відзначити, що в порошках, модифікованих за режимом 2 і 3 ця смуга зміщується в область нижчих частот $468\text{--}460\text{ см}^{-1}$. Таке зміщення можна пояснити розривом кремнекисневого каркасу і збільшенням кількості зв'язків Si-O-Mg.

Крім цього, для модифікованого ГСМ виявлені характерні для ПВП смуги поглинання в області $1670\text{--}1635\text{ см}^{-1}$, а утворення міжмолекулярних зв'язків між групами силікатного каркасу та карбаматними групами ПВП підтверджується

зсувом смуг поглинання в область нижчих частот і появою власних смуг поглинання в області $600\text{--}650\text{ см}^{-1}$ [414, 415].

5.3. Дослідження впливу силікатного наповнювача на фізико-механічні властивості композиційного матеріалу

5.3.1. Вплив природи силікатного наповнювача на надмолекулярну структуру поліпропілену

Морфологічні особливості полімерних композитів значною мірою залежать від багатьох чинників, основними з яких є природа вихідних компонентів, технологічні параметри їх суміщення, характер міжмолекулярних взаємодій за активної участі функційних груп компонентів, міжфазні взаємодії на межі поділу, здатність компонентів до кристалізації, умови, при яких вона відбувається, присутність інших речовин тощо. Формування структури полімерних композиційних матеріалів також визначається і мікрореологічними процесами на стадії їхньої переробки

У зв'язку з цим, встановлення морфологічних особливостей досліджуваних композитів залежно від природи силікатного наповнювача дає змогу не лише визначити чинники, які впливають на сумісність компонентів у вказаних матеріалах, але і прогнозувати їхні технологічні та експлуатаційні показники.

У випадку використання як наповнювача у складі полімеркомпозиційного матеріалу (ПКМ) порошку магнію гідросилікату спостерігається утворення матеріалу зі значними мікропорожнинами. Це можна пов'язати з дією вологи, присутньої у порошку МГС. Тому вважалось за доцільне отриманий порошок МГС попередньо зневоднювати, нагріваючи до температури $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [396].

Вид наповнювача, спосіб отримання і модифікування наведено в табл. 5.4.

Для встановлення впливу природи і способу отримання силікатного наповнювача на надмолекулярну структуру поліпропілену (ПП) було проведено рентгеноструктурні дослідження. Результати рентгеноструктурного аналізу для композитів на основі ПП і силікатного наповнювача наведено на рис. 5.7.

Спосіб модифікування силікатного наповнювача

Позначення	Модифікатор	Спосіб введення ПВП
М-1	-	-
М-2*	-	-
М-3	ПВП	режим 1
М-4	ПВП	режим 2
М-5	ПВП	режим 3

* порошок, термоброблений за температури 400 °С.

Результати досліджень показують, що рефлекси кристалічної фази ПП без наповнювача проявляються при кутах дифракції 13,85; 14,04; 16,78; 18,45; 21,3; 21,81, при максимумі аморфної фази $2\theta=17,5^\circ$, що узгоджується з результатами інших досліджень [416, 417].

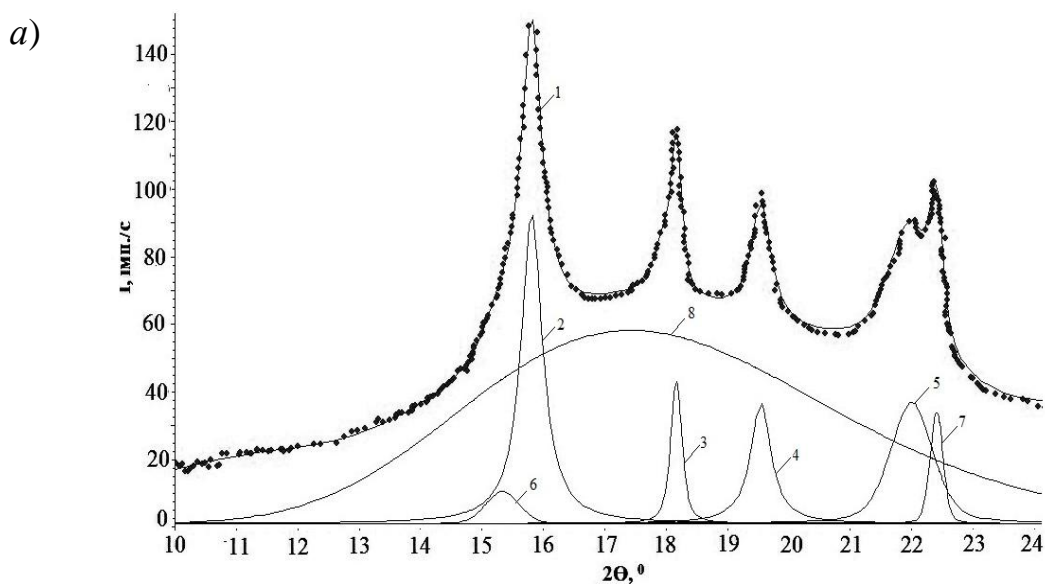


Рис. 5.7. Діаграми інтенсивності розсіювання рентгенівських променів композиційного матеріалу на основі ПП і наповнювача:

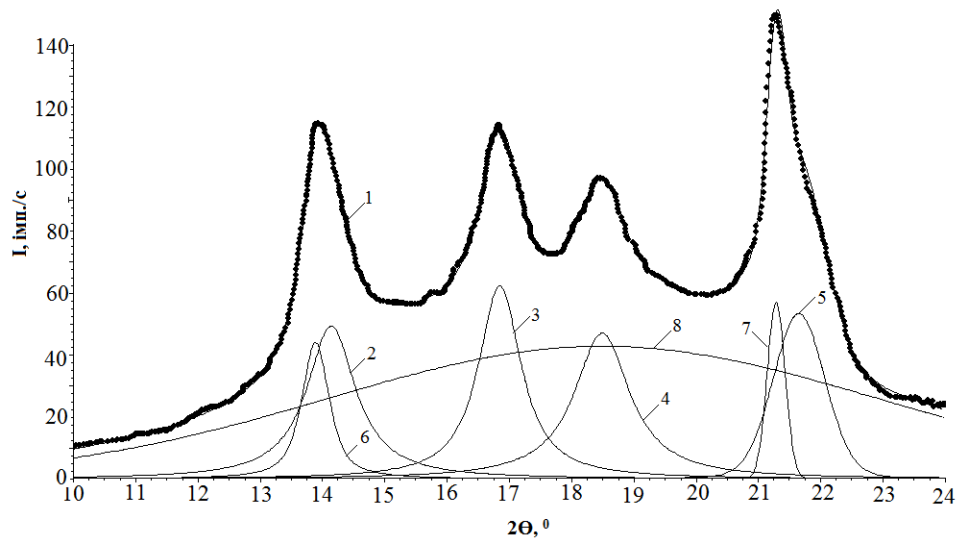
а) без наповнювача; б) М-2; в) М-3; г) М-5

Вміст наповнювача – 2,5 % (мас.)

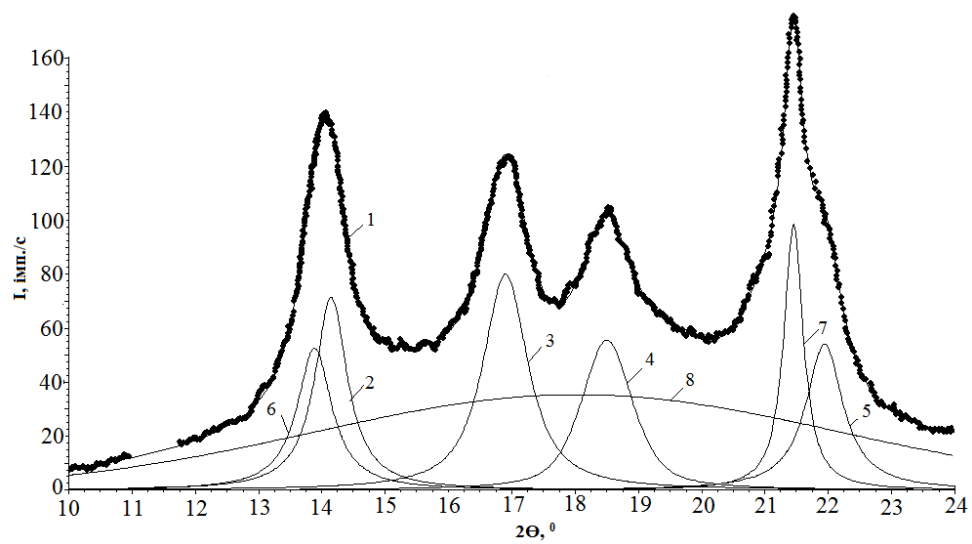
1 – апроксимаційна крива дифракції; 2, 3, 4, 5 – оптимізовані криві інтенсивності рефлексів α -фази, 6, 7 – β -фази, 8 – аморфної фази

продовження рис. 5.7.

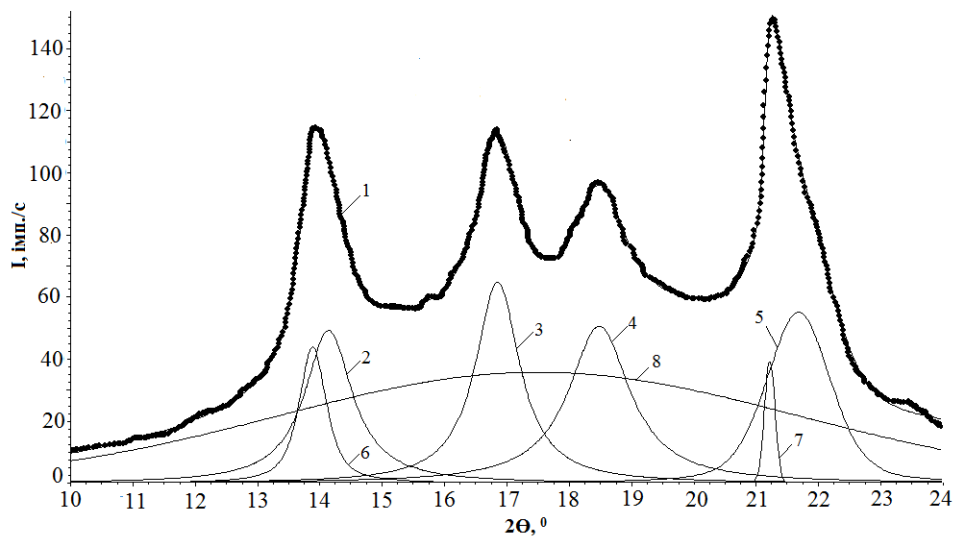
б)



в)



г)



Слід відзначити, що лиття під тиском композиційних матеріалів на основі ПП і модифікованого МГС призводить, очевидно, до утворення матеріалу з поліморфною кристалічною структурою. Швидше за все, у поверхневому шарі та всередині полімерного зразка домінує моноклинна α -форма. У той же час, в області максимальної орієнтації деяка частина кристалітів в гексагональній β -формі співіснує з α -фазою. Дифракційні рефлекси кристалічної фази наповненого ПП дещо відрізняються від ненаповненого, оскільки конфігурація областей під дифракційними кривими є різною. Поряд з цим, інтенсивність рефлексів площин α -фаз, які відбиті від кристалічних фаз, порівняно з рефlekсами цих площин для ненаповненого ПП, зростають (рис. 5.7). Це, очевидно, зумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій гідрофобного характеру між макромолекулами ПП під впливом наповнювача. Такий перерозподіл міжмолекулярних взаємодій призводить і до зміни топології укладання полімерних ланцюгів внаслідок кристалізації полімеру. Це, очевидно, пов'язано з інтенсифікацією пакування поліпропіленових макроланцюгів за безпосередньої участі межі фаз та активних карбаматних груп макромолекул ПВП. Підтвердженням такого впливу є зміна значень рентгеноструктурних параметрів наповнених матеріалів: ступеня кристалічності (S_c), розмірів кристалітів (L_1 і L_2), міжплощинних відстаней (d_{hkl}) при куті дифракції кристалічного піку (2θ), які визначені у цій роботі на підставі аналізу дифрактограм із використанням відомих методик [418]. Отримані результати рентгеноструктурного аналізу композиційних матеріалів наведено у табл. 5.5.

Встановлено, що присутність ПВП-силікатного наповнювача в ПП призводить до збільшення ступеня його кристалічності з 43,9 до 56,1 %. Найбільше значення ступеня кристалічності спостерігається для ПП наповненого порошком М-5. На нашу думку, таке збільшення ступеня кристалічності, зумовлене тим, що під час в'язкої течії і подальшим охолодженням з розтопу активні групи частинок дрібнодисперсного наповнювача при взаємодії як з окремими CH_3 -групами, так і з макромолекулами ПП інтенсивно впливають на

Таблиця 5.5

Результати рентгеноструктурного аналізу композиційного матеріалу на основі ПП і МГС

Вид наповнювача	S _c , %	Площина	2θ, °	Висота піку	Ширина піку	L ₁ , Å	L ₂ , Å	d _{hkl} , Å
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Без наповнювача	43,9	(110)β	13,85	87	0,74	119,78	86,30	6,5
		(110)α	14,04	93	0,49	181,67	118,40	6,3
		(040)α	16,78	88	0,47	191,64	174,80	5,3
		(130)α	18,45	43	0,60	149,18	115,20	4,7
		(111)α	21,3	54	1,35	66,49	57,50	4,2
		(131)β	21,81	44	0,56	160,10	137,70	4,1
М-2	44,62	(110)β	13.88	38	0.49	181.25	132.60	6,4
		(110)α	14.12	55	0.94	95.21	61.80	6,3
		(040)α	16.85	60	0.80	111.26	74.90	5,2
		(130)α	18.48	45	1.09	81.97	53.00	4,8
		(111)α	21.21	39	0.20	449.43	422.20	4,2
		(131)β	21.60	59	1.13	79.61	74.80	4,1
М-3	51,26	(110)β	13.91	59	0.68	131.28	84.50	6,4
		(110)α	14.16	64	0.62	142.96	91.90	6,3
		(040)α	16.91	60	0.69	130.27	122.40	5,2
		(130)α	18.53	38	1.34	67.00	43.40	4,8
		(111)α	21.45	91	0.34	263.10	177.10	4,1
		(131)β	21.93	52	0.68	131.39	90.50	4,1
М-5	56,14	(110)β	13,89	37	0,49	180,27	134,10	6,4
		(110)α	14,11	55	1,01	88,45	57,10	6,3
		(040)α	16,86	58	0,78	113,87	77,60	5,2
		(130)α	18,49	51	1,19	74,99	48,40	4,8
		(111)α	21,28	56	0,33	272,23	255,70	4,2
		(131)β	21,64	54	0,98	91,71	76,60	4,0

надмолекулярні утворення і при цьому самі стають додатковими зародками центрів кристалізації, а також змінюють розміри кристалітів. Крім того, присутність макромолекул ПВП, які мають більший об'єм, порівняно з

макромолекулами ПП, сприяє більшій обертальній свободі ланцюга. Ці чинники також впливають на зміни розмірів кристалічних утворень. Встановлено, що розміри кристалітів змінюються при введенні в ПП наповнювача на основі МГС. Особливо ці зміни відчутні для ПП, наповненого порошками М-2 та М-5 (табл. 5.5). При цьому, міжплощинні відстані майже не змінюються. Постійність значень міжплощинних відстаней при зміні розмірів кристалітів свідчить про відтворюваність послідовності пакування макромолекул наповненого ПП, порівняно з ненаповненим, що призводить до зменшення дефектів кристалічної фази.

Інтенсивне змішування ПП з високодисперсними частинками наповнювача у в'язкотекучому стані, призводить до зміни надмолекулярної структури полімеру під час охолодження його розтопів. Характер цих змін підтверджується результатами ЕМА (рис. 5.8).

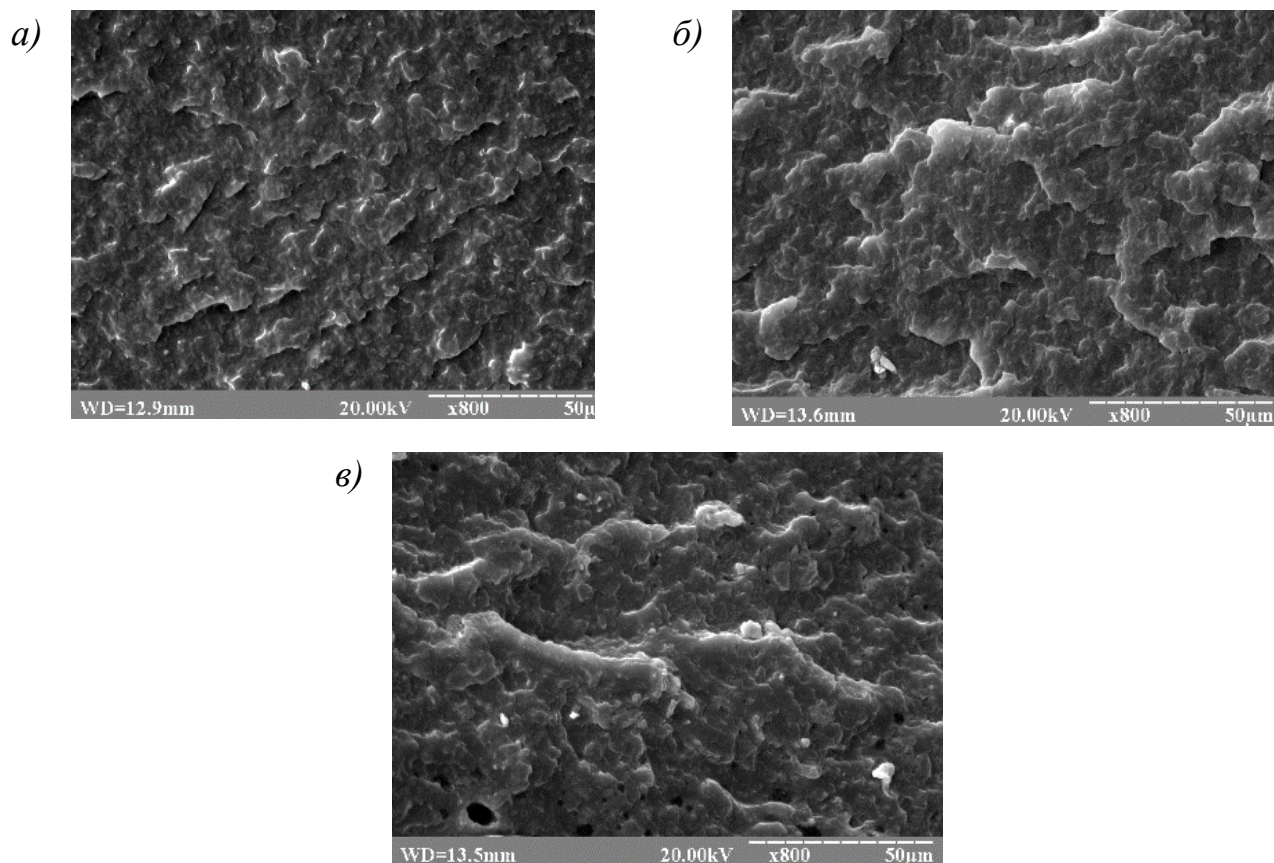


Рис. 5.8. Мікрофотографії композиційного матеріалу на основі ПП і наповнювача (2,5 %(мас.)): а) М-1; б) М-2; в) М-3

Введення наповнювача в ПП, призводить до зменшення розмірів надмолекулярних утворень та змін у міжфазних шарах, що, як вже відзначалось, є наслідком наявності додаткових центрів кристалізації, які утворені частинками наповнювача, а також нерегулярних міжмолекулярних взаємодій компонентів полімерного композиційного матеріалу під час їх кристалізації з розтопу в умовах переробки [408].

Введення в поліпропіленову матрицю невеликої кількості МГС приводить до утворення окремої фази з чітко окресленими границями. При цьому спостерігається зростання гетерогенності системи і збільшення неоднорідності мікроструктури (рис. 5.8, а, б). У композиційних матеріалах, які містять додатково ПВП (рис. 5.8, в), спостерігається гетерогенна структура з більшим ступенем диспергування додатку неорганічної природи і однорідним його розподілом. Це, на нашу думку, можна пояснити зниженням міжфазного натягу на межі поділу фаз завдяки фізично сорбованому на МГС полівінілпіролідону. Отримання такої мікрогетерогенної структури, очевидно, стає можливим внаслідок збільшення стійкості дисперсної фази в розтопі, а також підвищенню технологічної сумісності між компонентами системи завдяки утворенню міжмолекулярних зв'язків.

При цьому, для наповнених ПКМ на основі ПП спостерігається суттєве збільшення розмірів надмолекулярних утворень залежно від природи наповнювача в такій послідовності: порошок М-3 < М-2 < М-1. Поряд з цим, у цьому ряді наповнювачів спостерігається збільшення неоднорідності композиційного матеріалу. Такі особливості характеру надмолекулярних структур, швидше за все пов'язані з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій за участю функційних груп компонентів системи, насамперед, між карбаматними групами ПВП і магнію гідросилікатом та взаємодій гідрофобного характеру між макроланцюгами ПВП і ПП. Очевидно, ці взаємодії призводять до зростання термодинамічної та технологічної спорідненості компонентів композиційного матеріалу і, тим самим, підвищують кристалізаційну здатність полімерної

матриці, про що свідчать результати рентгеноструктурних досліджень композитів (табл. 5.5).

Отримані результати добре узгоджуються із значеннями усередненого розміру кристалітів в ПКМ залежно від природи наповнювача.

Отже, на підставі отриманих результатів можна стверджувати, що у полімерних композиційних матеріалів на основі ПП та модифікованого магнію гідросилікату виявлено суттєвий вплив природи наповнювача на надмолекулярну структуру полімерного композиту. Встановлено, що ПВП-силікатний наповнювач збільшує ступінь кристалічності \approx в 1,2–1,3. Це, очевидно, зумовлене тим, що високодисперсні частинки наповнювача виступають додатковими центрами кристалізації. Встановлено, що найбільші значення ступеня кристалічності ПП спостерігаються при використанні наповнювача, отриманого на основі сумісно осаджених Na-PC і ПВП з наступним додаванням солі магнію, що зумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій в системі термопласт-наповнювач під час в'язкої течії з подальшим охолодженням розтопу.

5.3.2. Вплив природи ПВП-силікатного наповнювача на експлуатаційні властивості поліпропілену

Поліпропіленові матеріали і особливо композити на їх основі дедалі частіше знаходять широке використання як матеріали конструкційного призначення з високими експлуатаційними властивостями [417]. До таких полімерних композиційних матеріалів ставляться підвищені вимоги щодо їхніх фізико-механічних та теплофізичних властивостей, які, насамперед, залежать від надмолекулярної структури матеріалу та сумісності між компонентами ПКМ.

У зв'язку з цим, вбачаються доцільними дослідження, що спрямовані на встановлення основних фізико-механічних та теплофізичних властивостей поліпропілену залежно від природи силікатного наповнювача.

5.3.2.1. Фізико-механічні властивості

Залежно від сфер використання виробу з полімерних композиційних матеріалів повинні мати комплекс чітко регламентованих експлуатаційних характеристик. Слід відзначити, що фізико-механічні показники таких композитів є одними з найважливіших експлуатаційних властивостей та в значній мірі визначають умови експлуатації виробів на їхній основі, а також області їх застосування.

Важливу інформацію про характер руйнування матеріалу та його фізичний стан в умовах випробування можна отримати під час проведення механічних випробувань під дією статичних навантажень за допомогою кривої напруження-видовження [416]. При цьому можна визначити основні показники міцності під час розтягування.

У зв'язку з цим, отримано криві розтягування для досліджуваних композитів на основі ПП і МСГ, які наведено на рис. 5.9.

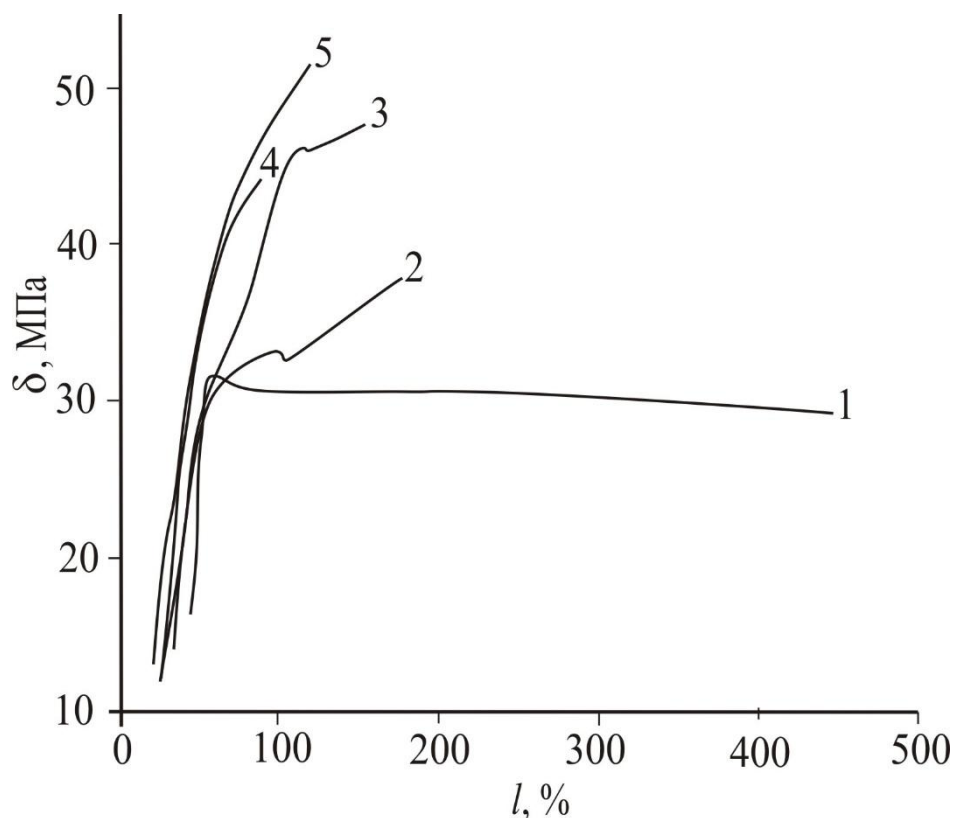


Рис. 5.9. Криві розтягування ПКМ залежно від наповнювача:

1 – без наповнювача; 2 – М-1; 3 – М-2; 4 – М-3; 5 – М-5.

Вміст наповнювача – 2,5 % (мас.)

Для наповнених зразків ПП значення деформації під час розтягування є суттєво меншими порівняно з поліпропіленом без наповнювача, що, очевидно, пов'язано з більшим ступенем їх кристалічності та можливим фізичним структуруванням між частинками наповнювача. Загалом, криві розтягування полімерних композиційних матеріалів є характерними для кристалічних полімерів: на кривих розтягування спостерігаються ділянки, що відповідають певному стану надмолекулярної структури матеріалу в умовах механічних навантажень. При цьому, внаслідок пружної деформації, значення напруження в матеріалі спочатку зростає пропорційно видовженню, подібно як в твердих кристалічних тілах, і значної перебудови надмолекулярної структури матеріалу під дією механічних навантажень не відбувається. В момент, коли механічні напруження співрозмірні з величиною міжмолекулярних взаємодій, починається переміщення сегментів макромолекул та руйнування надмолекулярних структур, що сприяє деформуванню зразка [416].

Аналіз кривих розтягування дає змогу визначити такі характеристики, як границя міцності (σ_p) під час розтягування та відносне видовження (ε_p) під час розривання. Ці характеристики, а також значення поверхневої твердості до (F) і після (F_T) термообробки для композитів на основі ПП і МСГ залежно від природи наповнювача наведено в табл. 5.6.

Таблиця 5.6

Фізико-механічні властивості композитів на основі ПП і МСГ

№з/п	Вид наповнювача	σ_p , МПа	ε_p , %	F, МПа	F _T , МПа
1	Без наповнювача	31,6	440	175	180
2	М-1	37,8	170	192	198
3	М-2	47,5	155	205	208
4	М-3	44,3	85	203	205
5	М-5	51,5	120	215	217

Як бачимо, значення границі міцності під час розтягування при введенні будь-якого з розглянутих наповнювачів суттєво зростає. Найменший вплив на міцнісні характеристики композиційного матеріалу спостерігається у випадку використання МГС без термообробки (зразок М-1), що швидше за все, зумовлено більшою неоднорідністю системи внаслідок дії вологи під час переробки композиційного матеріалу за підвищених температур, що, очевидно призводить до утворення мікропорожнин.

Найбільше значення σ_p спостерігається при використанні як наповнювача порошку М-5. Це, на нашу думку, пов'язано з кращою технологічною сумісністю між компонентами композиційного матеріалу та зі створенням найбільш сприятливих умов для кристалізації ПП за безпосередньої участі наповнювачів, які, очевидно, виступають додатковими зародками кристалізації. При цьому, наповнювач на основі термообробленого МГС (зразок М-2) має більш значний вплив на збільшення σ_p , ніж порошок М-3.

Слід відзначити, що зі збільшенням ступеня зв'язаності ПВП в наповнювачі спостерігається збільшення значення цих показників. Це, очевидно, пов'язано з тим, що внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій під впливом активних груп силікатних частинок та макромолекул ПВП частка кристалічної фази зростає, а міцність аморфної фази дещо знижується.

У цей же час, внаслідок міжмолекулярних взаємодій (переважно гідрофобного характеру) наповнювача з макромолекулами ПП відбуваються зміни у міжфазних шарах, які призводять до деякої взаємної орієнтації макромолекул з утворенням щільніших надмолекулярних утворень, внаслідок чого механічна міцність матеріалу зростає. Проте, при використанні як наповнювача порошку М-3 неперервність утворених структур порушується, а тому спостерігаються найменші, порівняно з дією інших наповнювачів, значення міцнісних показників [416].

Зміну морфології ПП під впливом наповнювача, зокрема збільшення ступеня кристалічності та зменшення товщини міжфазних шарів, також підтверджують значення поверхневої твердості композитів, які зростають при збільшенні ступеня

зв'язаності ПВП з силікатним каркасом та після термообробки матеріалу. Підвищення поверхневої твердості при термообробці свідчить про впорядкування надмолекулярних структур внаслідок релаксаційних процесів під дією тепла.

Отже, встановлено, що значення фізико-механічних показників (границя міцності під час розривання (σ_p), поверхнева твердість до (F) і після (F_T) термообробки), полімерних композиційних матеріалів на основі ПП та МГС, при введенні будь-якого з розглянутих наповнювачів суттєво зростають. Найбільші значення спостерігаються при використанні як наповнювача модифікованого МГС, отриманого сумісним осадженням в розчині разом з ПВП за режимом 3, що очевидно, поряд зі змінами у морфології матеріалів, може бути наслідком і більшої технологічної сумісності компонентів.

5.3.2.2. Термомеханічні та теплофізичні властивості

Термомеханічні властивості полімерів та композиційних матеріалів на їхній основі тісно пов'язані з експлуатаційними і технологічними властивостями та дають змогу оцінити як температурні межі експлуатації матеріалу, так і температурні інтервали фізичних станів полімерів, що необхідні для вибору раціональних параметрів їхньої переробки та експлуатації [417]. Крім того, термомеханічний аналіз, деякою мірою, дає змогу пояснити вплив додатків на морфологію композиційного матеріалу та особливості міжмолекулярних взаємодій між компонентами [418]. Результати термомеханічного аналізу наповнених матеріалів наведені на рис. 5.10.

Як бачимо, термомеханічні криві композитів на основі ПП, незалежно від природи наповнювача, є характерними для полімерів, що кристалізуються.

Однак, слід відзначити різний вплив природи наповнювача. Зокрема, введення порошку МГС (М-1) в ПП призводить до зміни кута нахилу кривої при переході у в'язкотекучий стан. Ускладнення структури наповнювача сприяє зменшенню цього кута та зміщенню температури топлення в область вищих температур, що, очевидно, обумовлено присутністю ПВП, який приймає активну

участь у перерозподілі міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи та призводить до збільшення щільності флуктуаційної сітки.

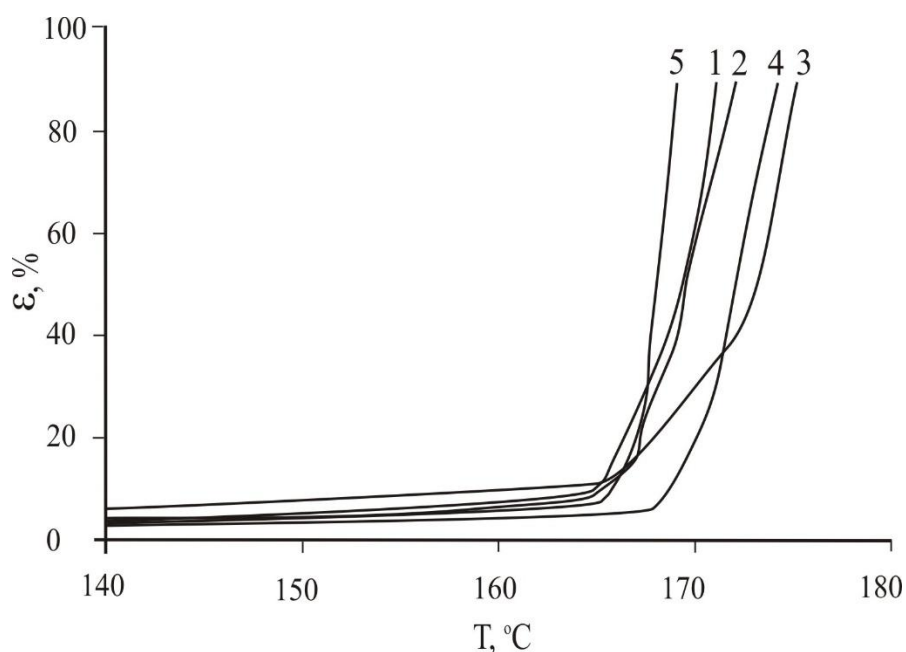


Рис. 5.10. Термомеханічні криві ПКМ залежно від природи наповнювача:

1 – без наповнювача; 2 – М-1; 3 – М-2; 4 – М-5; 5 – М-3.

Вміст наповнювача – 2,5 %(мас.)

Крім того, значення високоеластичної деформації для композитів на основі ПП є достатньо великими, що, на нашу думку, викликано більшою гетерофазністю системи. Очевидно, високоеластична деформація в цьому разі проявляється завдяки зміні вільного об'єму системи, а не сегментальній рухливості макромолекул.

Слід відзначити, що природа наповнювача впливає на температуру топлення ПП, яка є найбільшою для композитів, що наповнені порошком МГС, модифікованим ПВП (М-5). Збільшення температури топлення залежно від природи наповнювача, можна пояснити збільшенням впорядкованості надмолекулярних структур під впливом наповнювача з блокованими активними функційними групами. При цьому, для ПКМ з ПВП-вмістним наповнювачем присутність ПВП забезпечує його участь у перерозподілі міжмолекулярних

зв'язків між компонентами системи, і як наслідок – збільшення щільності флуктуаційної сітки та зростання температури топлення.

Описані закономірності також підтверджуються впливом наповнювача на теплостійкість за Віка (T_B) (рис. 5.11).

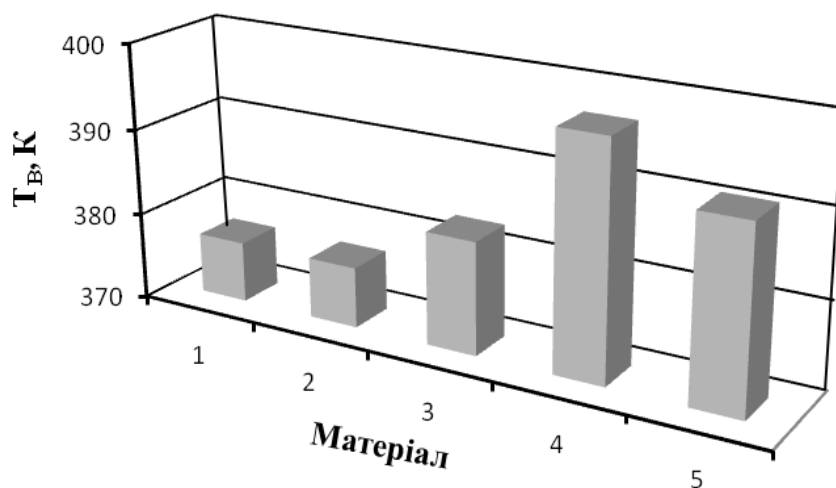


Рис. 5.11. Залежність теплостійкості за Віка композиційного матеріалу на основі ПП від природи наповнювача: 1 – без наповнювача; 2 – М-1; 3 – М-2; 4 – М-5; 5 – М-3. Вміст наповнювача – 2,5 %(мас.)

Введення наповнювача в структуру ПП сприяє зростанню теплостійкості за Віка. Найбільше значення теплостійкості виявлено для композитів на основі порошку МГС, модифікованим ПВП в розчині, а найменше – для ПП без наповнювача.

У цей же час, для ПП композитів, дія наповнювача на основі МГС, модифікованим ПВП в твердому стані (М-3) сприяє підвищенню T_B , порівняно з наповнювачем на основі чистого МГС (М-1). Це, очевидно, пов'язано з тим, що ПВП-силікатний наповнювач внаслідок взаємного блокування полярних груп ПВП та МГС в більшій мірі впливає на надмолекулярні утворення ПП, що підтверджено результатами рентгеноструктурного аналізу.

Отже, на підставі проведених досліджень підтверджена технологічна сумісність у в'язкотекучому стані між ПП і ПВП-силікатним наповнювачем на основі МГС, модифікованим ПВП в розчині, внаслідок рівномірного розподілу

макромолекул ПВП в силікатному каркасі та міжмолекулярних взаємодій в системі.

Встановлено, що силікатний наповнювач, модифікований ПВП в кількості 1–2,5 % (мас.) збільшує ступінь кристалічності в 1,2–1,3 рази і тим самим, підвищує міцність під час розривання на 30–60 %, поверхневу твердість на 20–30 %, а теплостійкість за Віка – на 15–20 %. Найбільші значення спостерігаються при використанні як наповнювача порошку МГС, модифікованим ПВП в розчині.

Підвищені значення границі міцності під час розривання, поверхневої твердості, теплостійкості за Віка, а також понижені значення технологічної усадки (п. 5.3.2.4) передбачають ефективне використання розроблених полімеркомпозиційних матеріалів для виготовлення виробів теплотехнічного та конструкційного призначення.

5.3.2.3. Деформаційні властивості

Пружні, високоеластичні та пластичні властивості поліпропілену, наповненого магнієм гідросилікатом досліджено на модифікованому консістометрі Хеплера і визначено на основі модуль-деформаційного принципу розрахунку згідно методики [419].

Механічну поведінку реальних матеріалів, зокрема полімерних композитів, важко описати однією простою моделлю, оскільки багато матеріалів залежно від умов проведення випробувань (навантаження, час дії навантаження, температура) можуть перебувати як в пластичному, так і у в'язкопластичному стані. У зв'язку з цим, пружність, пластичність, еластичність, очевидно, слід вважати не властивостями, а станами матеріалу, різне співвідношення між якими визначає механічну поведінку матеріалу [416].

У зв'язку з цим, дослідження деформаційних властивостей наповненого ПП є необхідними для розуміння поведінки матеріалу під навантаженням різного типу (статичні чи динамічні, короткочасні чи тривалі тощо) і для обґрунтованого вибору галузей його використання. Результати досліджень деформаційних властивостей композиту на основі ПП і магнію гідросилікату наведено в табл. 5.7.

Як видно, доля пружної деформації, яка визначається несуттєвим зміщенням атомів, зміною міжатомних і міжмолекулярних відстаней і незначною зміною валентних кутів, в умовах проведення експерименту для досліджуваних матеріалів зменшується при зростанні вмісту наповнювача від 0,5 до 2,5 %(мас.), що, очевидно, можна пояснити загальним зміцненням системи і, тим самим, зменшенням рухливості атомів і сегментів.

Таблиця 5.7

Деформаційні властивості матеріалів на основі ПП і магнею гідросилікату

№ з/п	Параметр	Вміст магнею гідросилікату, %(мас.)			
		0	0,5	1	2,5
1	Модуль деформації E_g , МПа	931	837	731	947
2	Рівноважний модуль пружності $E_{ув}$, МПа	1617	1343	1050	1430
3	Умовно-митєвий модуль пружності E_0 , МПа	2192	2099	1540	2780
4	Модуль високоеластичності $E_{вс}$, МПа	6174	3726	3310	2960
5	Доля пружної складової в загальній деформації ϵ_y , доля одиниць	0,34	0,32	-	0,26
6	Доля високоеластичної складової в загальній деформації $\epsilon_{вс}$, доля одиниць	0,13	0,19	0,19	0,28
7	Доля пластичної складової в загальній деформації $\epsilon_{пл}$, доля одиниць	0,53	0,49	0,43	0,46
8	Коефіцієнт пластичної в'язкості $\eta_{пл} \cdot 10^5$, МПа·с	1,58	1,17	1,05	1,79
9	Коефіцієнт високоеластичної в'язкості $\eta_{вс} \cdot 10^5$, МПа·с	11,05	6,67	5,93	5,29
10	Коефіцієнт пластичності $K_{пл}$	0,070	0,060	0,058	0,056
11	Коефіцієнт структури $K_{стр}$	5,89	5,39	7,00	5,78

Слід звернути увагу на те, що доля високоеластичної складової загальної деформації при збільшенні вмісту наповнювача до 2,5 %(мас.) зростає, що насамперед пов'язано з конформаційними змінами макромолекул під дією зовнішніх сил, при цьому відбувається часткове випрямлення і орієнтація

макромолекул в напрямку прикладеного навантаження без суттєвої зміни міжатомних і міжмолекулярних відстаней.

Зростання долі пластичної деформації, яка викликана незворотними переміщеннями макромолекул відносно одна одної, у загальній деформації при збільшенні вмісту магнію гідросилікату в ПП, також є підтвердженням вкладу наповнювача в утворення жорсткої структури композиту, яка нездатна до зворотних деформацій.

Разом з тим, такі властивості композиційного матеріалу, як модуль деформації, рівноважний модуль пружності, умовно-миттєвий модуль пружності мають екстремальний характер від вмісту магнію гідросилікату в композиті з мінімальним значенням при вмісті наповнювача 0,5–1 %(мас.). У цей же час, значення модуля високоеластичності досліджуваних композитів зі збільшенням вмісту наповнювача суттєво зменшується. За встановленим значенням модуля деформації наповнені матеріали можна віднести до низькодеформативних, для яких характерні переважно зворотні деформації і сильна пружна післядія.

Зі збільшенням вмісту наповнювача до 1 %(мас.) зростання коефіцієнта структури, який характеризує наявність просторової флуктуаційної сітки, вказує на зміцнення структури полімеру внаслідок формування додаткових зв'язків фізичної природи. Слід відзначити, що при подальшому збільшенні вмісту магнію гідросилікату значення коефіцієнта структури дещо зменшується [420].

5.3.2.4. Технологічна усадка

На підставі проведених досліджень встановлено, що введення силікатного наповнювача, модифікованого ПВП, у поліпропілен впливає на його надмолекулярну структуру і, тим самим, на фізико-механічні та теплофізичні властивості композиційного матеріалу. Крім цього, такі властивості як технологічна усадка та анізотропія усадки є важливими показниками під час формування виробів із полімерних матеріалів у в'язкотекучому стані.

Значення технологічної усадки вздовж і перпендикулярно течії розтопу (U_{\parallel} і U_{\perp}) для композиційного матеріалу на основі поліпропілену та магнію

гідросилікату залежно від вмісту та природи наповнювача наведено на рис. 5.12, а значення анізотропії усадки на рис. 5.13.

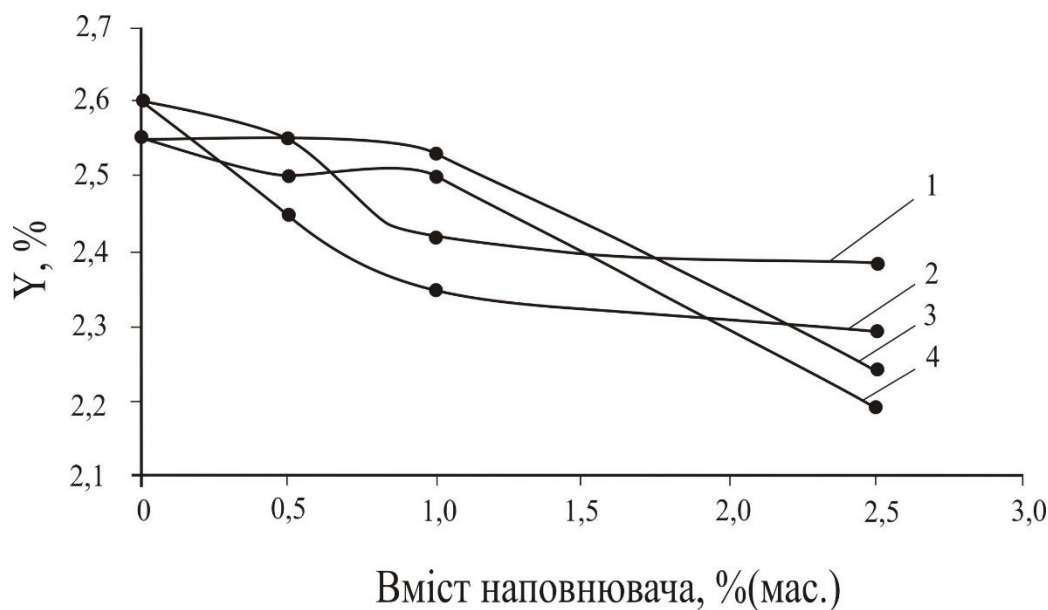


Рис. 5.12. Вплив природи та вмісту наповнювача на технологічну усадку ПП уздовж (1, 2) і перпендикулярно течії розтопу (3; 4):

1, 3 – М-1; 2, 4 – М-5

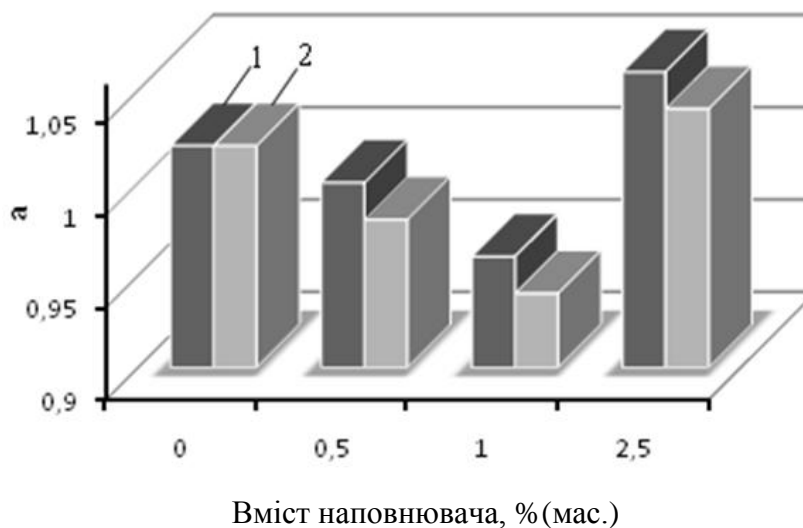


Рис. 5.13. Вплив природи та вмісту наповнювача на анізотропію усадки ПП: 1 – М-1; 2 – М-5

Як бачимо, незалежно від природи наповнювача спостерігається зниження значень технологічної усадки як вздовж, так і перпендикулярно течії розтопу,

що є причиною вище описаних специфічних міжмолекулярних взаємодій, між макромолекулами поліпропілену та дрібнодисперсними частинками наповнювача, на які додатково накладається вплив течії зсуву. Вказані явища також впливають і на залежність анізотропії усадки від вмісту наповнювача. Характер зміни анізотропії усадки ПП з наповнювачем, на нашу думку, зумовлений утворенням стабільної структури у вигляді одноріднішої просторової флуктуаційної сітки при вмісті наповнювача 1 %. Слід відзначити, що отримані результати мають відносну похибку вимірювань не більше 2 % за високих напружень зсуву та не більше 5 % за низьких і можуть використовуватися для технологічних розрахунків у значному інтервалі температур.

Отже, встановлено, що вироби з композиційного матеріалу на основі поліпропілену та магнію гідросилікату, отримані методом литва, відзначаються високою відтворюваністю розмірів, особливо це стосується матеріалів із вмістом наповнювача 1 %(мас.), які характеризуються пониженими значеннями технологічної усадки.

5.4. Висновки

1. Встановлено, що склад порошку магнію гідросилікату, утворений в результаті взаємодії натрієвого рідкого скла та розчину магнію хлориду є переважно стабільним, співвідношення SiO_2/MgO знаходиться в межах 2,0–2,5 і практично не залежить від модуля рідкого скла, а структура порошку рентгеноаморфна.

2. Досліджено модифікуючу дію полівінілпіролідону на морфологічні особливості порошку магнію гідросилікату. Встановлено, що механізм модифікування, його ступінь залежить від способу введення ПВП в систему. Найбільш ефективним способом з точки зору впливу на механічні властивості полімерного матеріалу є сумісне осадження рідких компонентів в присутності ПВП. Встановлено, що розчинення ПВП слід проводити у розчині натрієвого рідкого скла. Це забезпечує максимальне співосадження магнію гідросилікату,

при цьому оптимальна концентрація ПВП у системі повинна становити 0,2 осн-моль/л.

3. Комплексними результатами ДТА, ЕМА та ІЧС встановлено, що в результаті осадження компонентів системи утворюється матеріал, в якому макромолекули ПВП адсорбовані на поверхні частинок магнію гідросилікату і рівномірно розподілені всередині каркасу матеріалу.

4. Встановлено доцільність використання модифікованого порошку магнію гідросилікату як наповнювача полімеркомпозиційного матеріалу. При цьому ступінь кристалічності композиту збільшується в 1,2–1,3 рази, міцність при розриванні на 30–60 %, поверхнева твердість на 20–30 %, теплостійкість за Віка на 15–20 %.

5. Результати досліджень опубліковані у [342, 343, 398, 399, 401, 402, 410, 411, 420–422].

РОЗДІЛ 6

ВИРОБНИЧА АПРОБАЦІЯ, ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ ПЕРЕВАГИ РОЗРОБЛЕНИХ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ ОКСИДНИХ ПОРОШКІВ

6.1. Апробація розроблених форстеритових, шпінелевих та гранатових порошків

Вибір сольових і гелеутворюючих компонентів, а також їхнє співвідношення, дослідження властивостей розчинів, процесів, що відбуваються під час термічного оброблення ксерогелів та режимів їхнього випалювання та вибір модифікуючих добавок дали можливість отримати нанодисперсні модифіковані оксидні порошки та кераміку на їхній основі. Розроблена технологія синтезу таких порошків показала високу ефективність під час промислових випробувань на діючих підприємствах.

Нанодисперсні модифіковані порошки форстериту і шпінелі, а також кераміки на їхній основі були випробувані в умовах ВАТ “Рівненський радіотехнічний завод”, ТЗОВ НВП “Стеліт” та НВП “Карат” (ДП ВАТ “Концерн-Електрон”) (додатки Д, Е, Ж, З відповідно).

На ВАТ “Рівненський радіотехнічний завод” модифіковані порошки отримували за золь-гель технологією з розчинів у лабораторіях підприємства згідно розроблених рекомендацій, використовуючи як вихідні речовини $Mg(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $(C_2H_5O)_4Si$ (ЕТС-40), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (для отримання форстеритових порошків) та $Mg(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (для отримання шпінелевих порошків).

Технологічний процес отримання форстеритових модифікованих порошків (ФМП) складався з таких стадій: 1) приготування гідролізату етилсилікату (силіційвмісного компонента); 2) приготування водного розчину магнію ацетату (магнійвмісного компонента) та водних розчинів модифікуючих добавок ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$); 3) змішування компонентів з

утворенням гелю; 4) витримування гелів за кімнатної температури упродовж двох діб; 5) сушіння гелів за температури 115 °С упродовж 40 год із подальшим термообробленням порошків за температури 900 °С упродовж 3 год; 6) різке охолодження на повітрі.

Технологічний процес отримання шпінелевих модифікованих порошків (ШМП) складався з таких стадій: 1) приготування водних розчинів $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та цитратної кислоти (цк) за співвідношення $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) = 1 : 3$ та $n(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 1$. Окремо готувались водні розчини модифікуючих добавок $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 2) змішування компонентів з отриманням золю; 3) випаровування води на водяній бані до утворення гелю; 4) термооброблення гелю за температури 1000 °С з ізотермічною витримкою упродовж 3 год.

Форстеритову кераміку на основі ФМП отримували у результаті пресування зразків у вигляді дисків ($d = 16$ мм) із використанням зв'язного (гідролізат ЕТС-40 у кількості 9 %(мас.)) за питомого тиску 80 МПа. Напівфабрикати після сушіння за температури 100 °С упродовж 1 год випалювали за 1200 °С з ізотермічною витримкою упродовж 6 год. Отримання шпінелевої кераміки на основі ШМП здійснювали аналогічно, з однією відмінністю – зв'язним компонентом слугував 10 %-й розчин полівінілового спирту в кількості 6 %(мас.).

Випробування отриманих зразків проводили за відповідними методиками згідно ГОСТ 20419-83 “Материалы керамические электротехнические. Классификация и технические требования” та ГОСТ 24409-80 “Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний”. Згідно отриманих результатів, досліджувана модифікована кераміка повністю відповідає вимогам зазначених ГОСТів. Результати випробувань наведено в додатках Д і Е.

На ТзОВ НВП “Стеліт” проведено випробування 12 зразків ФМК. Технологія їх отримання наведена вище. Випалювання відбувалося за температури 1200 °С з ізотермічною витримкою упродовж 3 год.

Результатами досліджень встановлено, що кераміка на основі нанодисперсних ФМП характеризується високими діелектричними властивостями

і може бути рекомендована для виготовлення радіотехнічних мікродеталей. Результати випробувань наведено в додатку Ж.

На НВП “Карат” проведено випробування модифікованих порошків форстериту та алюмомагнезійної шпінелі. Люмінесценція зразків шпінелі $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (4 %(мол.)) відповідає спектру, характерному для монолітних зразків.

Спектр збудження свічення зразків $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (рис. 6.1) для смуги люмінесценції при довжині хвилі 694 нм за кімнатної температури має дві широкі смуги з максимумами близько 425 та 555 нм, які є характерними для іонів Cr^{3+} у структурі шпінелі та належать переходам ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ і ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ відповідно.

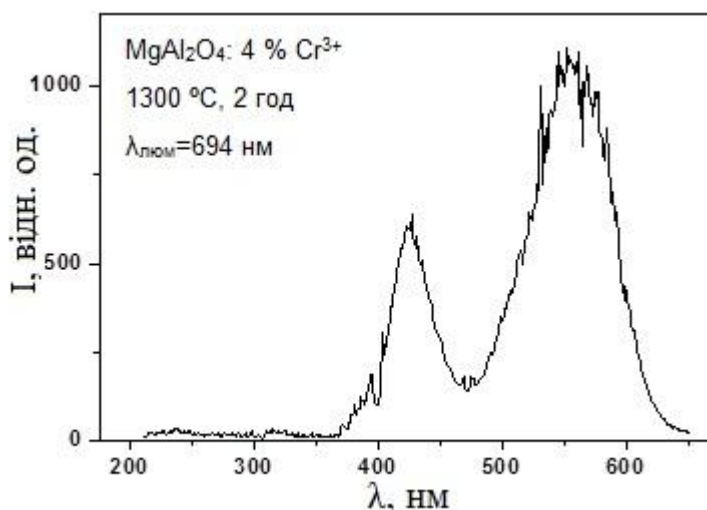


Рис. 6.1. Спектр збудження зразка MgAl_2O_4 , модифікованого іонами Cr^{3+} (реєстрація люмінесценції на довжині хвилі 694 нм за $T = 295 \text{ K}$)

На відміну від монокристалів свічення порошку шпінелі $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ не збуджуються в УФ області спектра, тобто вони є “прозорими” у діапазоні довжин хвиль 200–370 нм, що є важливим із практичної точки зору. Кінетика загасання свічення в смузі з максимумом 694 нм описується двома експонентами з часами $\sim 100,4 \text{ мкс}$ та $2,78 \text{ мкс}$ (рис. 6.2).

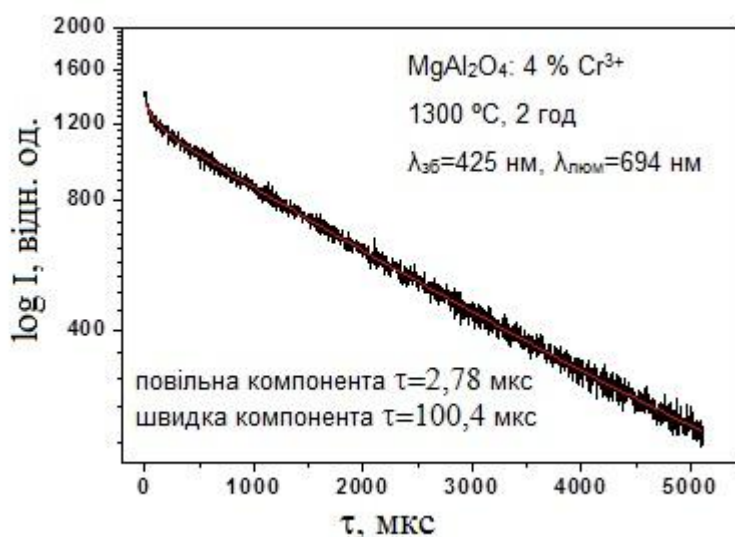


Рис. 6.2. Кінетика загасання люмінесценції зразка MgAl₂O₄, модифікованого іонами Cr³⁺ (реєстрація на довжині хвилі 694 нм і збудженні 425 нм за T = 295 K)

Спектр люмінесценції Mg₂SiO₄:Cr (4 %(мол.)) – це широка складна смуга в червоній та ближній ІЧ області спектру, яка зумовлена свіченням як іонів Cr³⁺, так і іонів Cr⁴⁺, і є близькою за характером до аналогічної в монокристалах форстериту. Кінетика загасання свічення має складний характер, що зумовлено наявністю кількох центрів свічення (рис. 6.3).

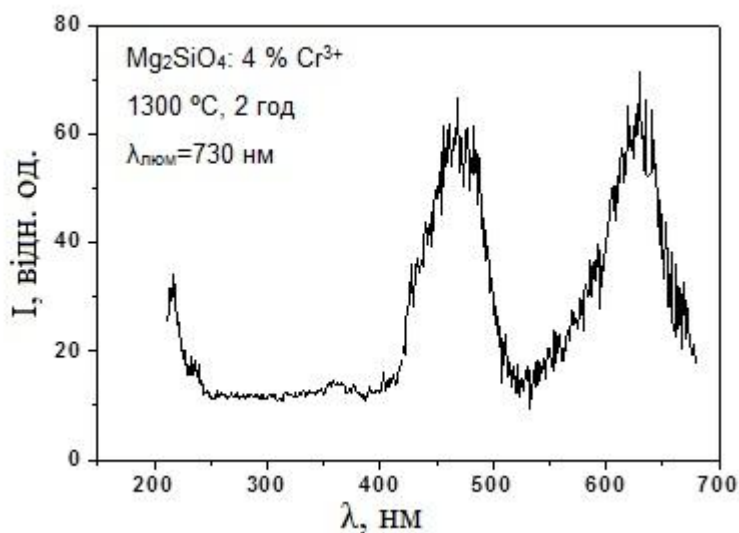


Рис. 6.3. Спектр збудження зразка Mg₂SiO₄, модифікованого іонами Cr³⁺ (реєстрація люмінесценції на довжині хвилі 730 нм за T = 295 K)

Кінетика загасання свічення в смугі з максимумом 730 нм описується двома експонентами з часами $\sim 74,3$ мкс та $12,3$ мкс (рис. 6.4).

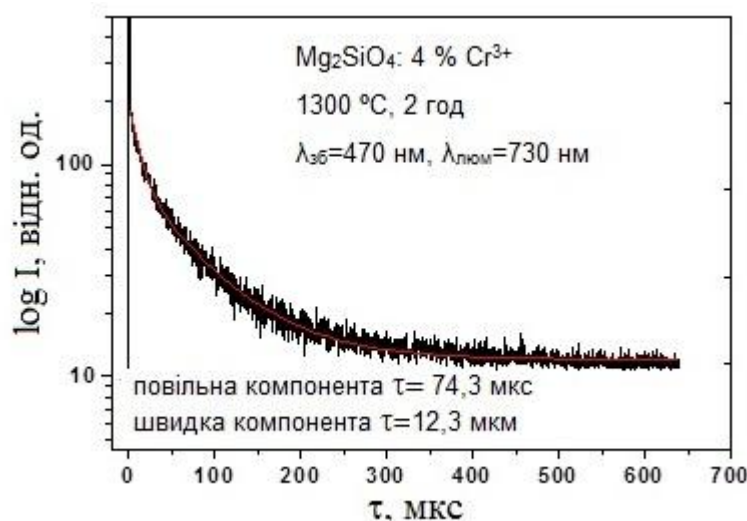


Рис. 6.4. Кінетика загасання люмінесценції зразка MgAl_2O_4 , модифікованого іонами Cr^{3+} (реєстрація на довжині хвилі 730 нм і збудженні 470 нм за $T = 295$ К)

У спектрах люмінесценції нанопорошків ІАГ, модифікованих іонами Nd^{3+} , отриманих при збудженнях 808 нм та рентгенівськими променями, домінує випромінювання розташоване за 1064,2 нм, яке відповідає переходам між енергетичними рівнями ${}^4\text{F}_{3/2}$ і ${}^4\text{I}_{11/2}$ в іонах Nd^{3+} . Смуги свічення в ІЧ області спектра є повністю розділеними і не перекриваються між собою, що свідчить про монофазність досліджуваних зразків. Спектри свічення нанопорошків ІАГ: Nd^{3+} (1,0 %(ат.)) при збудженні з довжиною хвилі 808 нм за кімнатної температури наведено на рис. 6.5, а криві загасання люмінесценції – на рис. 6.6.

Проведені випробування свідчать про те, що модифіковані нанопорошки форстериту (Mg_2SiO_4), алюмомагнезійної шпінелі (MgAl_2O_4) та ітрієвоалюмінієвого гранату можуть бути рекомендовані для виготовлення оптичної кераміки з метою використання в оптоелектроніці та лазерній техніці. Результати випробувань наведено в додатку 3.

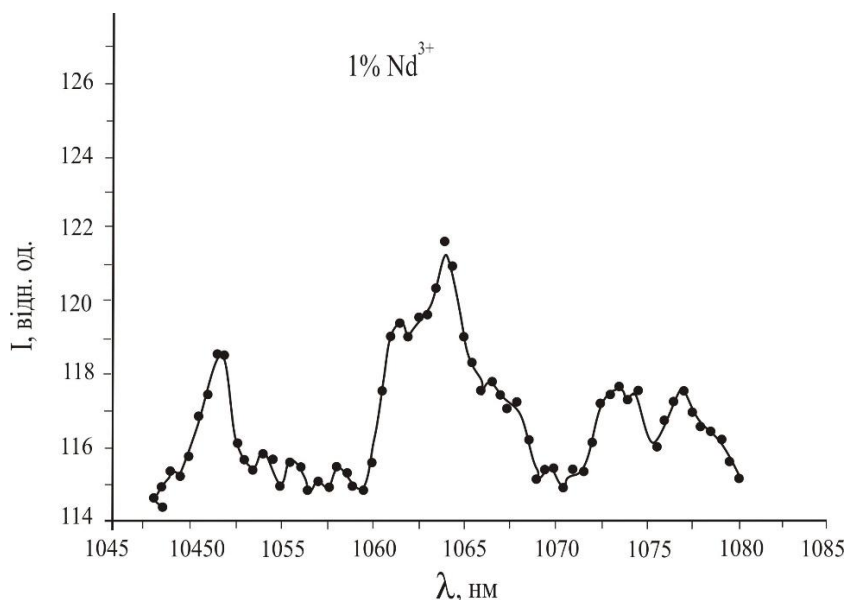


Рис. 6.5. Спектр свічення нанопорошку ІАГ, модифікованого Nd^{3+} при збудженні (реєстрація на довжині хвилі 808 нм за кімнатної температури)

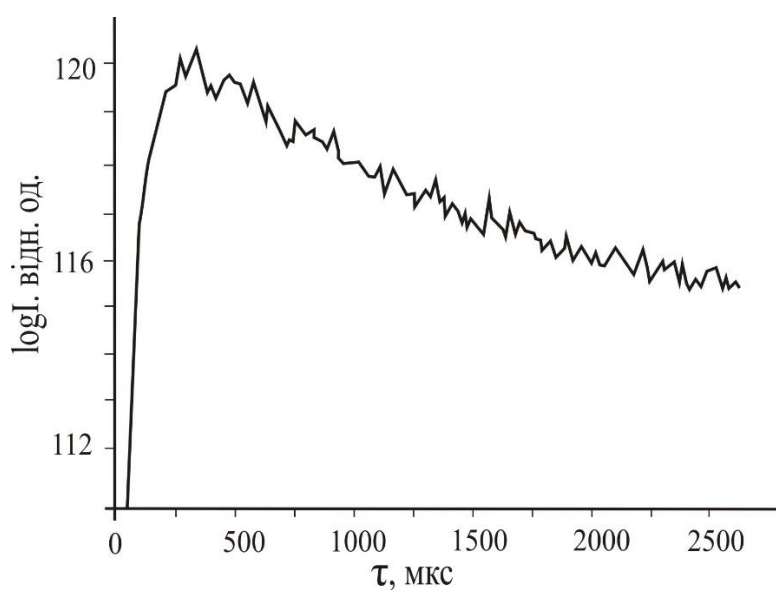
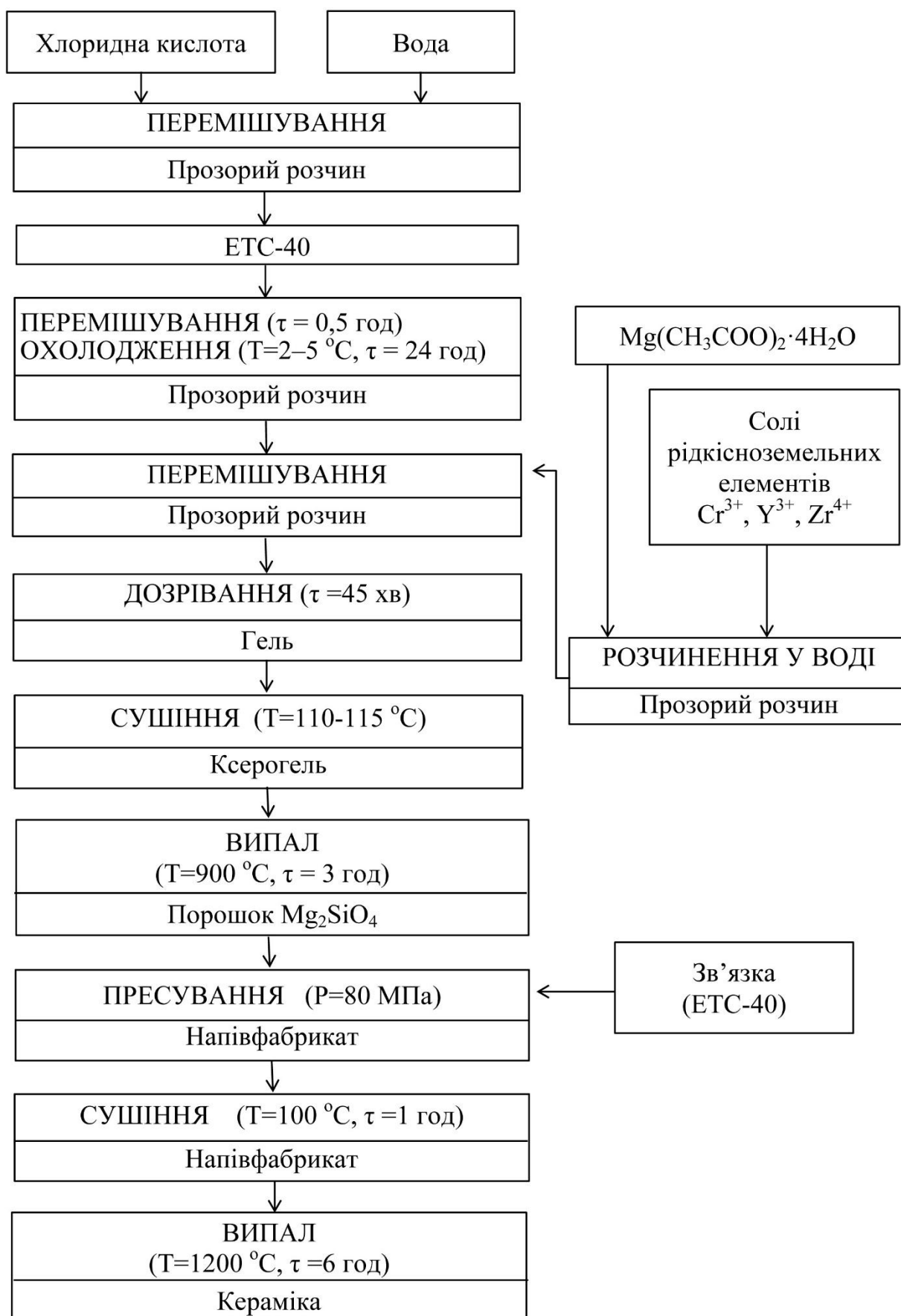


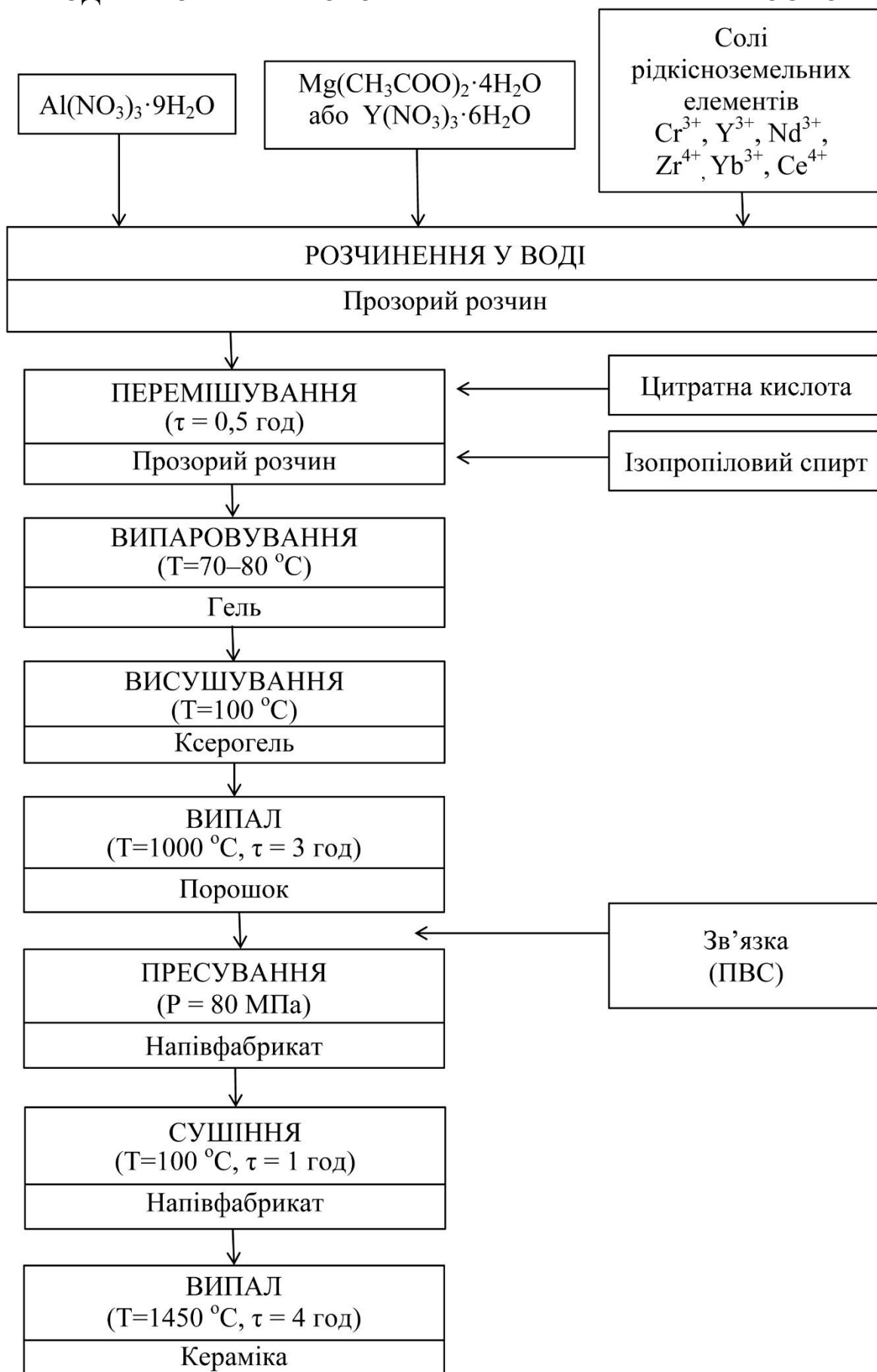
Рис. 6.6. Кінетика загасання люмінесценції нанопорошку ІАГ, модифікованого іонами Nd^{3+}

Нижче приведені технологічні схеми отримання модифікованих порошків форстериту й алюмомагnezіальної шпінелі та кераміки на їхній основі. Значення істинної густини та водопоглинання форстеритової та шпінелевої кераміки наведено в табл. 6.1.

ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ОТРИМАННЯ ФОРСТЕРИТОВИХ МОДИФІКОВАНИХ ПОРОШКІВ І КЕРАМІКИ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ



ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ОТРИМАННЯ ШПІНЕЛЕВИХ (ІАГ)
МОДИФІКОВАНИХ ПОРОШКІВ І КЕРАМІКИ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ



Таблиця 6.1

Істинна густина та водопоглинання форстеритової та шпінелевої кераміки

Зразок	Істинна густина, кг/м ³	Водопоглинання, %(мас.)
Форстерит	2800	0,5
Форстерит, модифікований Cr ³⁺	3100	0,35
Форстерит, модифікований Y ³⁺	3000	0,35
Форстерит, модифікований Zr ⁴⁺	3100	0,35
Шпінель	3000	0,6
Шпінель, модифікована Cr ³⁺	3100	0,5
Шпінель, модифікована Zr ⁴⁺	3000	0,5

В основу оцінки економічної переваги розроблених порошків форстериту, шпінелі та гранату слід віднести такі основні складові як вартість сировинних матеріалів та енергоносіїв. Порівняння затрат та виготовлення, зокрема, порошку Mg₂SiO₄:Cr³⁺ золь-гель методом з імпортними аналогами [www.solix-crystal.com] дає підстави стверджувати про їхні переваги приблизно на 20 %.

6.2. Випробування синтезованого нанокристалічного S-TiO₂ в дослідних та виробничих умовах

Розроблені нанопорошки титану(IV) оксиду, модифіковані Сульфуром (S-TiO₂) мають не тільки економічну значимість як результат розробленої технології, але і екологічну ефективність та важливу роль для здоров'я людей.

Вибір вихідних компонентів і складів для отримання нанокристалічних порошків, а також результати досліджень властивостей розчинів, процесів, що протікають під час їхнього термічного оброблення, режимів випалювання порошків, впливу сірки на їхню структуру та властивості дали змогу розробити оптимальну технологію синтезу S-TiO₂, яка показала високу ефективність під час випробувань у науково-дослідних установах.

Зразки синтезованих нанокристалічних порошків S-TiO₂ пройшли випробування у наукових лабораторіях ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника” (м. Івано-Франківськ) та у лабораторії ДЗ “Підгаєцька санітарно-епідеміологічна станція” МОЗ України (додатки К, Л).

Так у баклабораторії ДЗ «Підгаєцька санітарно-епідеміологічна станція» (додаток Л) було здійснено випробування розробленого порошку на предмет його придатності як фотокаталізатора для очищення водопровідної води. У результаті очищення води порошком S-TiO₂ встановлено, що вона відповідає усім вимогам і придатна для споживання.

Фотокаталітичні дослідження показали, що швидкість газофазового розкладання летких органічних сполук за участі більшості зразків синтезованих порошків відбувається швидше, порівняно з використанням комерційного фотокаталізатора Degussa P25 (табл. 6.2).

Таблиця 6.2

Фотокаталітичні властивості синтезованих порошків S-TiO₂

Зразок	Забарвлення	Вміст сірки, %(мас.)	V(C ₂ H ₅ OH)·10 ⁷ , моль/хв	V _{vis} (C ₂ H ₅ OH)·10 ⁸ , моль/хв
1	біле	0	9,0	-
1-8а		0,41	10,9	-
1-7а		0,53	11,8	-
1-6а		0,58	8,8	-
P25		0	2,7	-

Із наведеної таблиці видно, що загалом підвищення вмісту іонів Сульфуру у зразках S-TiO₂ сприяє збільшенню значень V(C₂H₅OH). Для більшості синтезованих порошків швидкість газофазового розкладання етанолу під дією УФ світла є значно вищою за швидкість розкладання етанолу за участі еталонного зразка (Degussa P25). Фотокаталітична здатність золь-гель порошків S-TiO₂ у процесах деградації C₂H₅OH є високою.

Проведені економічні розрахунки свідчать про економічну ефективність використання розробленого фотокаталізатора S-TiO₂, вартість якого порівняно з вартістю комерційного фотокаталізатора Degussa P25 є у 10 разів менша.

6.3. Апробація модифікованого магнію гідросилікатного порошку

Порошок магнію гідросилікату, модифікований полівінілпіролідом, був використаний як наповнювач полімерних композитів в умовах ТзОВ “Промислові Системи” та ТОВ “ВІКНАЛЕНД” (додатки М, Н).

Так у цеху ТзОВ “Промислові Системи” (додаток М) було виготовлено вироби теплотехнічного призначення литтям під тиском з композиційного матеріалу на основі поліпропілену ПП (95%) та полівінілпіролідонсилікатного наповнювача (5%). Результатами досліджень встановлено, що отриманий композиційний матеріал характеризується підвищеними на 10–15 % міцністю під час розривання, твердістю за Брінеллем, теплостійкістю за Віка порівняно з виробами на основі поліпропілену.

В умовах ТОВ “ВІКНАЛЕНД” виготовлена партія профілів з композиційного матеріалу на основі полівінілхлориду ПВХ (95 мас. %) та полівінілпіролідонсилікатного наповнювача (5 мас. %). За фізико-механічними та теплофізичними показниками відформовані вироби на 20–30 % переважають вироби, що формуються на підприємстві з полівінілхлориду (додаток Н).

Отримані вироби відповідають усім вимогам ГОСТів і відзначаються високою відтворюваністю розмірів.

Отже, виробнича апробація розроблених модифікованих порошоків форстериту, алюмомагнезійної шпінелі, ітрієвоалюмінієвого гранату та кераміки на їхній основі на ТзОВ НВП “Стеліт”, НВП “Карат” і ВАТ “Рівненський радіотехнічний завод”; порошоків титану(IV) оксиду у наукових лабораторіях ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника” та у лабораторії ДЗ “Підгаєцька санітарно-епідеміологічна станція” МОЗ України, порошку магнію гідросилікату на ТзОВ “Промислові Системи”, ТОВ

“ВІКНАЛЕНД”, а також економічні розрахунки дають підстави стверджувати, що розроблена технологія є ефективною і може успішно використовуватись для виготовлення радіотехнічних мікродеталей, деталей в оптоелектроніці, лазерній техніці, фотокаталізаторів, а також полімерних виробів теплотехнічного призначення литтям під тиском.

6.4. Системний підхід та обґрунтування вибору методу модифікування оксидних керамічних порошків

Отримані експериментальні результати дають змогу стверджувати, що:

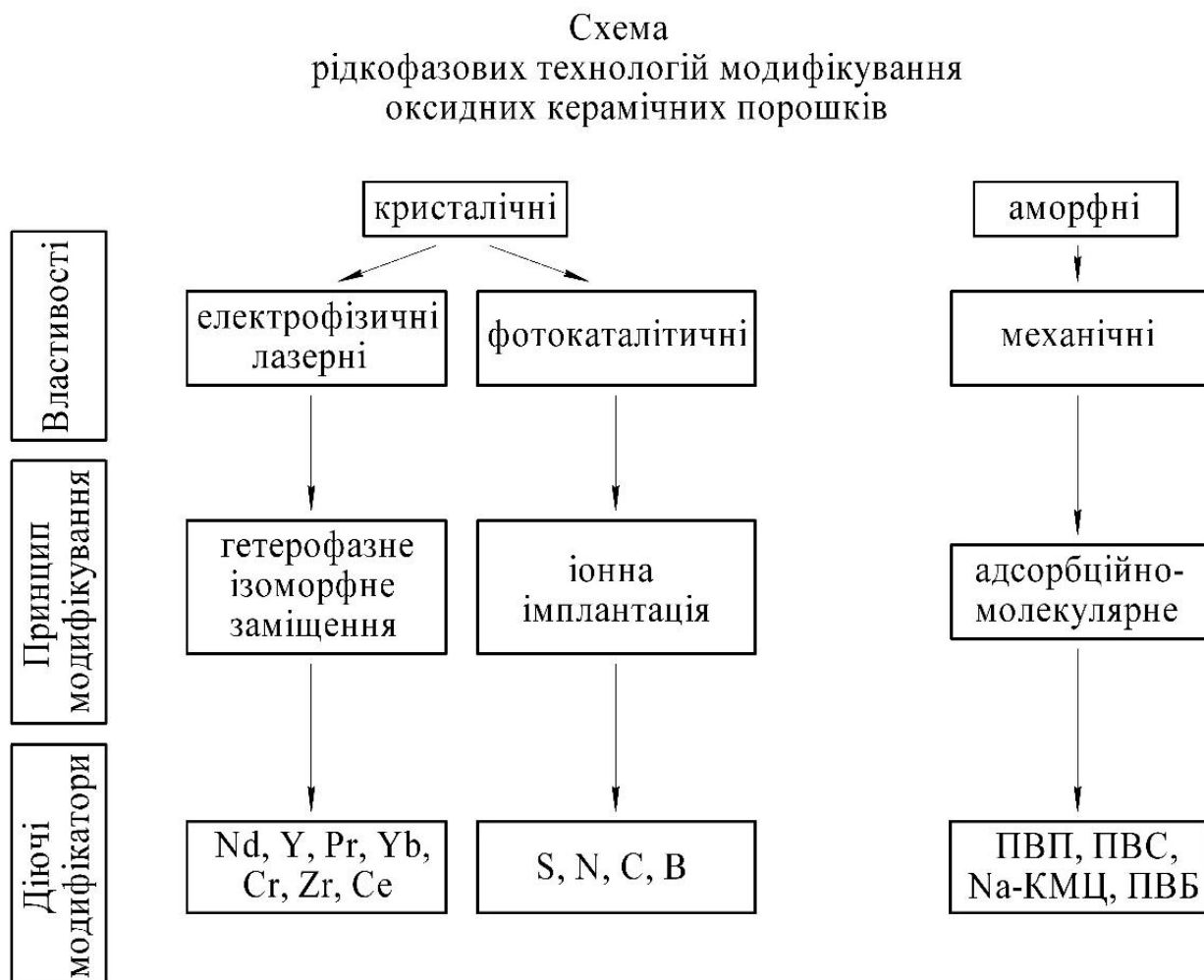
1) для отримання кристалічних порошків і кераміки на їхній основі з високими електрофізичними, лазерними властивостями необхідно здійснювати модифікування структури всього об'єму частинки порошку шляхом введення в кристалічну ґратку модифікуючих іонів для різного ступеня іонного заміщення та утворення твердих розчинів.

2) для отримання порошків чутливих до активації світловими променями різної довжини та забезпечення їхніх високих фотокаталітичних властивостей слід модифікувати поверхневий шар товщиною 5–10 нм шляхом імплантації відповідними іонами з утворенням хімічних зв'язків між матричними та імплантованими іонами.

3) для отримання керамічних аморфних порошків-наповнювачів композиційних матеріалів, активних сорбентів необхідно здійснювати модифікування поверхні полімерними плівками з функційноактивними групами і забезпечення рівномірного покриття плівкою поверхні частинки порошку.

Вибір модифікуючих іонів і розчинів, їхні концентрації та технології введення в склад порошку залежить від його структури та кінцевої мети.

Схематичний алгоритм розроблених технологій
 модифікування оксидних керамічних порошків технічного призначення



ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

На підставі узагальнення теоретичних та експериментальних досліджень вирішено науково-практичну проблему – розроблення фізико-хімічних основ технологій хімічно модифікованих оксидних керамічних порошків технічного призначення. Найважливіші наукові та практичні результати такі:

1. Теоретично обґрунтована і практично встановлена доцільність підвищення функціональних властивостей оксидних керамічних порошків різної структури за рахунок зміни фазового складу, структури як в об'ємі, так і в поверхневому шарі шляхом хімічного модифікування. В результаті розроблено теоретичні засади системного підходу до вибору способу модифікування оксидних керамічних нанопорошків залежно від виду структури та їх функціонального спрямування. Під час виконання роботи отримали подальший розвиток методи гетеровалентного ізоморфного заміщення, іонної імплантації та адсорбційно-молекулярного модифікування. Вибір механізму модифікування, агенту та технології залежить від структури порошку та кінцевої мети використання.

2. Розроблено технологічні умови синтезу порошків структури форстериту, шпінелі, гранату, титану(IV) оксиду і магнію гідросилікату. Встановлено, що у випадку відсутності у складах порошків SiO_2 як гелеутворюючий компонент доцільно використовувати цитратну кислоту. Визначено оптимальне мольне співвідношення, яке становить для шпінелі $n(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 1$, для гранату $n(\text{Y}^{3+} + \text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 2$.

Для інтенсифікації форстеритоутворення в розчин доцільно вводити іони F^- через рідкий агент, зокрема кислотою H_2SiF_6 .

3. За даними РСА в структурі форстериту і шпінелі встановлено гетеровалентне ізоморфне заміщення іонів Mg^{2+} і Al^{3+} іонами Cr^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} з утворенням твердих розчинів складу $\text{Mg}_{1,97}\text{Cr}_{0,03}\text{SiO}_{4+\delta}$, $\text{Mg}_{1,99}\text{Y}_{0,01}\text{SiO}_{4+\delta}$, $\text{Mg}_{1,96}\text{Zr}_{0,04}\text{SiO}_{4+\delta}$, $\text{Mg}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{Al}_{1,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_{4+\delta}$ і $\text{Mg}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{Al}_2\text{O}_{4+\delta}$. У результаті отримано нанокристалічні порошки та кераміку на їх основі з високими електрофізичними та лазерними характеристиками.

4. Запропоновано еквівалентну схему заміщення в зразках форстеритової кераміки з різними іонами-модифікаторами, використовуючи імпедансну спектроскопію. Доведено, що величина радіусу цих іонів не є визначальним чинником для збільшення об'ємної провідності σ . Найбільшим значенням σ характеризується кераміка $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Zr}^{4+}$, яка майже в 10 разів перевищує σ для зразків $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$. Встановлено, що значний вплив на цю величину мають форма та розмір зерен.

5. Вперше досліджено вплив технологічних умов синтезу нанокристалічних порошків S-TiO₂ на їх структуроутворення. Показано, що формування морфології золь-гель порошків відбувається за багаторівневою схемою, яка включає приєднання до кристалів анатазу сульфурвмісних частинок у вигляді наноагрегатів з утворенням сфер діаметром ~ 1 мкм. Імплантація структури TiO₂ Сульфуром відбувається в поверхневих шарах порошків товщиною ~ 5 нм з утворенням бідентатних сульфатів.

6. На підставі результатів експериментальних досліджень встановлено, що монодисперсні золь-гель порошки з мінімальним ступенем агломерації можна отримати на основі титану тетрабутилату, тіосечовини та бутанолу. Для збільшення питомої поверхні S-TiO₂ доцільно використовувати гідротермальне оброблення золів у автоклаві ($T=100$ °C, $\tau=1$ доба). Максимальний вміст Сульфуру і відсутність органічних залишків у зразках забезпечуються температурою випалювання 500 °C і тривалістю витримування 1 год.

7. Встановлена структурна роль Сульфуру при поверхневому модифікуванні порошків титану(IV) оксиду та їх вплив на фотокаталітичні процеси. РФЕС підтверджує наявність Сульфуру у вигляді сполук MeSSMe та (MeOS)₂, що дає можливість стверджувати про утворення зв'язків Ti-O-S або Ti-S-O на стадіях приготування і сушіння золів.

8. Встановлено, що край світлопоглинання порошку S-TiO₂ зсунутий у видимий діапазон спектру порівняно з чистим TiO₂. Золь-гель порошки S-TiO₂ характеризуються високою активністю в фотокаталітичних процесах окиснення. Так швидкість розкладання етанолу під дією УФ світла для синтезованих

порошків S-TiO₂ є значно вищою (8,8–11,8 моль/хв), ніж для комерційного Degussa P25 (2,7 моль/хв).

Отриманий S-TiO₂ може використовуватись як фотокаталізатор для очищення питної води від бактерій групи кишкових паличок.

9. Встановлено, що процес отримання магнію гідросилікату в присутності ПВП супроводжується міжмолекулярними взаємодіями між активними силікатними групами і карбаматними групами ПВП. Показано, що перебіг вказаних процесів (температура, інтенсивність термoeфектів) значною мірою залежить від способу введення ПВП в систему рідке скло-розчин MgCl₂. Результати ДТА дають змогу стверджувати, що максимальний модифікуючий ефект від дії ПВП спостерігається у випадку додавання його під час співосадження компонентів у розчині та є наслідком утворення матеріалу з максимальною адсорбцією макромолекул ПВП не тільки на поверхні, але й всередині нього.

10. Розроблені поліпропіленові матеріали на основі ПВП-магній-силікатного композиту відзначаються підвищеним у 1,2–1,3 рази ступенем кристалічності і тим самим підвищеними міцністю під час розривання на 30–60 %, поверхневою твердістю та теплостійкістю за Віка – на 15–20 %, регульованими пружно-пластичними характеристиками і є технологічними для виготовлення виробів конструкційного призначення литтям під тиском.

11. Розроблено технологію отримання керамічних зразків форстериту, шпінелі та гранату з високими електрофізичними характеристиками, придатних для виготовлення радіо- й електро- мікродеталей. Кераміка на основі розроблених порошків складу форстериту та шпінелі, модифікованих Cr³⁺ пройшла випробування в умовах НВП “Карат”. Отримані результати дають змогу стверджувати про їх придатність для використання в оптоелектроніці та лазерній техніці завдяки їх оптичній прозорості в УФ області.

12. Теоретичні, технологічні й методологічні розробки, що приведені в дисертаційній роботі використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімічної технології силікатів НУ “Львівська політехніка” в навчальних курсах

“Фізична хімія тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів”,
“Матеріалознавство силікатів”, “Хімічна технологія вогнетривів і технічної
кераміки”.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бакунов В. С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Выбор модифицирующих добавок / В. С. Бакунов, Е. С. Лукин // Стекло и керамика. – 2008. – № 4. – С. 14–18.

Керамика из высокоогнеупорных окислов / [Бакунов В. С., Власов А. С., Гузман И. Я. и др.] ; под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. – М. : Высш. шк., 1993. – 352 с.

2. Бакунов В. С. Высокотемпературная ползучесть огнеупорной керамики. Особенности процесса / В. С. Бакунов. // Огнеупоры. – 1994. – № 12. – С. 4–7.

3. Гегузин Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин. – М. : Наука, 1984. – 311 с.

4. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под ред. проф. И. Я. Гузмана. – М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 336 с.

5. Ходаков Г. С. Физика измельчения / Г. С. Ходаков. – М. : Наука, 1972. – 308 с.

6. Ивенсен В. А. Феноменология спекания / В. А. Ивенсен. – М. : Металлургия, 1985. – 247 с.

7. Хмелёв В. Н. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве / В. Н. Хмелев, О. В. Попова. – Барнаул: АлтГТУ, 1997. – 160 с.

8. Агранат Б. А. Ультразвуковая технология / Б. А. Агранат, В. И. Башкиров, Ю. И. Китайгородский, Н. Н. Хавский. – М. : Металлургия, 1974. – 504 с.

9. Гершгал Д. А. Ультразвуковая технологическая аппаратура. Учеб. пособие. – 3-е изд., перераб. и доп. / Д. А. Гершгал, В. М. Фридман. – М. : Энергия, 1976. – 320 с.

10. Маркова А. И. Применение ультразвука в промышленности / А. И. Маркова. – М. : Машиностроение, 1975. – 240 с.

11. Кравченко О. В. Применение ультразвука в технологии предпламенной активации композиционных топлив / О. В. Кравченко, А. И. Глинько // Проблемы машиностроения. – 2014. – Т. 17, № 4. – С. 51–55.
12. Пирсол И. Кавитация / И. Пирсол. – М. : Мир, 1975. – 95 с.
13. Маргулис М. А. Основы звукохимии / М. А. Маргулис. – М. : Высш. шк., 1984. – 272 с.
14. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция: научное издание / М. А. Маргулис. – М. : Химия, 1986. – 288 с.
15. Шевчук Л. І. Кавітація. Фізичні, хімічні, біологічні та технологічні аспекти: монографія / Л. І. Шевчук, В. Л. Старчевський. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 376 с.
16. Агранат Б. А. Ультразвук в порошковой металлургии / Б. А. Агранат, А. П. Гудович, Л. Б. Нежевенко. – М. : Металлургия, 1986. – 168 с.
17. Руденький С. О. Дослідження впливу ультразвукової обробки на процес диспергування оксиду алюмінію і його властивості, одержаного кріохімічним методом / С. О. Руденький // Наукові вісті НТТУ «КПІ». – 2008. – № 5. – С. 78–82.
18. Кипарисов С. С. Порошковая металлургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. – М. : Металлургия, 1980. – 496 с.
19. Агранат Б. А. Основы физики и техники ультразвука / Б. А. Агранат, М. Н. Дубовин, Н. Н. Хавский и др. – М. : Высш. шк., 1987. – 352 с.
20. Никитин Ю. Н. Технологические свойства электролитического медного порошка обработанного в ультразвуковом поле / Ю. Н. Никитин, Л. А. Гребеник, А. И. Добрыднева // Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском матеріалів у машинобудуванні: Зб. наук. пр. – Луганськ : вид-во СНУ ім. В. Даля, 2011. – С. 217–221.
21. Synthesis and photocatalytic properties of silver niobate / V. Sydorhuk, S. Khalameida, J. Skubiszewska-Zięba [and others] // Proc. Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties-2013. – 2013. – Vol. 2. – P. 3.
22. Sonochemical synthesis of perovskites as photocatalysts / S. Khalameida, V. Sydorhuk, V. Starchevskii, V. Zazhigalov // Всеукр. конф. з міжнар. участю «Хімія,

фізика та технологія поверхні», 15–17 травня 2013 р. : тези доп. – К., 2013. – С. 170.

23. Zielinska B. Preparation and characterization of lithium niobate as a novel photocatalyst in hydrogen generation / B. Zielinska, E. Borowiak-Palen, R. J. Kalenzuk // *J. Phys. Chem. of Solids*. – 2008. – Vol. 69. – P. 236–242.

24. Nautiyal O. P. Investigations on the effect of preparation conditions on AgNbO₃ ceramics / O. P. Nautiyal, S. C. Bhatt, K. S. Bartwal // *J. Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 505. – P. 168–171.

25. Surface photodegradation activities of AgNbO₃ synthesized by solvothermal method / Wang W., Li G., Bai Y. [and others] // *J. Phys. Chem. of Solids*. – 2011. – Vol. 72. – P. 1457–1461.

26. Пат. 2508963 Российская Федерация, МПК В22F9/08, С23С4/10, В82У30/00. Способ диспергирования наноразмерного порошка диоксида кремния ультразвуком / Н. С. Хитерхеева, А. В. Номоев, С. П. Бардаханов, С. С. Уладаева ; патентообладатель Федер. гос. бюджетное образовательное учреждение высш. проф. образования «Бурятский государственный университет». – № 2012120656/02 ; заявл. 18.05.12 ; опубл. 10.03.14 , Бюл. № 7.

27. Дубровська Г. М. Вплив технологічного процесу ультразвукового диспергування на фазовий склад порошкових тугоплавких матеріалів і ґрунтів // Г. М. Дубровська, Т. І. Бутенко, С. Л. Ющенко // *Вісник ЧДТУ, „Хімічні технології і екологія”*. – 2007. – №1–2. – С. 141–144.

28. Новик А. А. Исследование процесса ультразвукового диспергирования керамических материалов в жидких средах : автореф. дис. на соискание науч. степени канд. техн. наук : спец. 05.09.10 «Электротехнология» / А. А. Новик. – Санкт-Петербург, 2013. – 18 с.

29. Патент на винахід 81966, МПК С04В 35/48, F26В 3/10, F26В 5/04, С01G 25/00. Процес одержання порошків оксидів / Т. Є. Константінова, М. П. Пилипенко, В. І. Алексеєнко, І. А. Даніленко. – № а200601880 ; заявл. 21.02.06 ; опубл. 25.02.08, Бюл. № 7.

30. Баранчиков А. Е. Криохимический метод синтеза неорганических материалов [Электронный ресурс] / А. Е. Баранчиков, А. Н. Баранов. – Назва з титул. екрану. Режим доступу : http://www.chem.msu.su/rus/teaching/kaul/4_Kriokhimiya_red.pdf

31. Генералов М. Б. Криохимическая нанотехнология / М. Б. Генералов. М. : Академкнига, 2006. – 325 с.

32. Гулевич В. И. Криохимическая технология многокомпонентных материалов со структурно-чувствительными свойствами: дисс. доктора техн. наук: 05.17.08 / Гулевич Владимир Игоревич. – М., 2010. – 322 с.

33. Третьяков Ю. Д. Низкотемпературные процессы в химии и технологии / Ю. Д. Третьяков // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 4. – С. 45–51.

34. Кирюхин Д. П. Цепные химические реакции при низких температурах / Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 3. – С. 254–261.

35. Шабалина Т. И. Реакции при низких температурах в химии наносистем. / Т. И. Шабалина, Г. Б. Сергеев // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 7. – С. 643–663.

36. Генералов М. Б. Криохимический способ получения наноматериалов / М. Б. Генералов, Н. С. Трутнев // Химическая технология. – 2007. – Т. 8, № 6. – С. 244–249.

37. Левит Б. Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б. Е. Левит, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк – М. : Металлургия, 1979. – 472 с.

38. Кингери У. Д. Диффузия в окислах / Кингери У. Д. // Кинетика высокотемпературных процессов. – М. : Металлургия, 1965. – С. 69–81.

39. Уэрт Ч. Физика твердого тела / Ч. Уэрт, Р. Томпсон. – М. : Мир, 1964. – 567 с.

40. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела / В. Н. Чеботин. – М. : Химия, 1982. – 320 с.

41. Coble R. L. Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts / R. L. Coble // J. Appl. Phys. – 1961. – Vol. 32 (5). – P. 793–799.

42. Coble R. L. Sintering Alumina: Effect of Atmospheres / R. L. Coble // J. Amer. Ceram. Soc. – 1962. – Vol. 45 (3). – P. 123–127.

43. Johnson W. C. A Test of the Second-Phase and Impurity – Segregation Models for MgO-Enhanced Densification of Sintered Alumina / W. C. Johnson, R. L. Coble // J. Amer. Ceram. Soc. – 1978. – Vol. 61 (3–4). – P. 110–114.

44. Synthesis of ZrO_2 – 15 mol. % CeO_2 nanopowders by a pH-controlled nitrate-glycine process / G. E. Lascalea, D. G. Lamas, L. Pérez [and others] // Mater. Lett. – 2004. – Vol. 58 (20). – P. 2456–2460.

45. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика. Ч. III: Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 4. – С. 2–13.

46. Павлушкин Н. М. Спеченный корунд / Н. М. Павлушкин. – М. : Стройиздат, 1961. – 208 с.

47. Лекас С. Н. Внепечная обработка высококачественных чугунок в машиностроении / С. Н. Лекас, Н. И. Бестужев. – Мн. : Наука и техника, 1992. – 269 с.

48. Попович Н. В., Федоров В. В. Особенности кинетики процесса синтеза люминесцентных материалов золь-гель методом / Н. В. Попович, В. В. Федоров // Стекло и керамика. – 2000. – № 3. – С. 8–10.

49. Veecroff L. Nanocomposite materials for optical application / L. Veecroff, C. K. Ober // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 1302–1317.

50. Синтез и люминесценция ортованадата иттрия, активированного неодимом и кремнием / Х. А. Черчес, Н. Н. Близнюк, Т. А. Поскребка [и др.] // Неорг. материалы. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 989–992.

51. Попович Н. В. Золь-гель метод получения цинксиликатных люминофоров / Н. В. Попович, Ц. И. Христов, С. С. Галактионов // Стекло и керамика. – 1993. – № 9–10. – С. 19–22.

52. Rao R. R. Growth and characterization of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor films by sol-gel process / R. R. Rao // Solid State Comm. – 1996 – Vol. 99, No. 6. – P. 439–443.

53. Saha S. K. Aqueous Sol-Gel Synthesis of Powders in the ZrO_2-SiO_2 Systems Using Zirconium Formate and Tetraethoxysilane / S. K. Saha, P. Pramanik // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1993. – Vol. 159. – P. 31–37.

54. Miranda Salvado I. M. ZrO_2-SiO_2 materials prepared by sol-gel / I. M. Miranda Salvado, C. J. Serna, J. M. Fernandez Navaro // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1998. – Vol. 100. – P. 330–338.

55. Химический и фазовый состав пленок оксида кремния с нанокластерами, полученными путем ионной имплантации углерода / А. В. Боряков, Д. Е. Николичев, Д. И. Тетельбаум [и др.] // *Физика твердого тела.* – 2012. – Т. 54, вып. 2. – С. 370–377.

56. Ion beam synthesis of Si nanocrystals in silicon dioxide and sapphire matrices – the photoluminescence study / A. N. Mikhaylov, D. I. Tetelbaum, O. N. Gorshkov [and other] // *Vacuum.* – 2005. – Vol. 78, No. 2–4. – P. 519–524.

57. Свойства нанокристаллов кремния, сформированных и легированных методом ионной имплантации в различных оксидных матрицах / Д. И. Тетельбаум, А. Н. Михайлов, О. Н. Горшков [и др.] // *Нанотехника.* – 2006. – № 3. – С. 36–52.

58. Формирование и «белая» фотолюминесценция нанокластеров в пленках SiO_x , имплантированных ионами углерода / А. И. Белов, А. Н. Михайлов, Д. Е. Николичев [и др.] // *ФТП.* – 2010. – Т. 44, № 11. – С. 1498–1503.

59. Ion beam synthesis of C-based optically-active nanoclusters in silica / L. J. Mitchell, F. Naab, O. W. Holland [and others] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2006. – Vol. 352. – P. 2562–2564.

60. Формирование и «белая» фотолюминесценция нанокластеров в пленках SiO_x , имплантированных ионами углерода / А. И. Белов, А. Н. Михайлов, Д. Е. Николичев [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* – 2010. – Т. 44, вып. 11. – С. 1498–1503.

61. White luminescence from Si⁺ and C⁺ ion-implanted SiO₂ films / A. Perez-Rodriguez, O. Gonzalez-Varona, B. Garrido, P. Pellegrino [and others] // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94, No. 1. – P. 254–262.

62. Effect of carbon implantation on visible luminescence and composition of Si-implanted SiO₂ layers / D. I. Tetelbaum, A. N. Mikhaylov, V. K. Vasiliev [and others] // Surf. Coat. Tech. – 2009. – Vol. 203 – P. 2658.

63. Люминесценция и структура наноразмерных включений, формирующихся в слоях SiO₂ при двойной имплантации ионов кремния и углерода / Д. И. Тетельбаум, А. Н. Михайлов, А. И. Белов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 9. – С. 50–57.

64. Ion beam processing for Si/C-rich thermally grown SiO₂ layers: photoluminescence and microstructure / L. Rebohle, T. Gebel, H. Frob [and others] // Appl. Surf. Sci. 2001. – Vol. 184. – P. 156–160.

65. White luminescence from Si⁺ and C⁺ ion-implanted SiO₂ films / A. Perez-Rodriguez, O. Gonzalez-Varona, B. Garrido [and others] // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94, No. 1. – P. 254–262.

66. Investigations of SiC semiconductor nano-inclusions formed by sequential ion implantation and annealing in thermally oxidized Si / D. Wainstein, A. Kovalev, D. Tetelbaum [and others] // Surf. Interf. Anal. – 2008. – Vol. 40, No. 3–4. – P. 571–574.

67. Изменение оптических свойств и фазового состава имплантированных кремнием слоев SiO₂ при легировании ионами фосфора, бора, азота и углерода / Д. И. Тетельбаум, А. Н. Михайлов, А. И. Белов [и др.] // Вестник Нижегородского университета. Сер. ФТТ. – 2008. – № 3. – P. 40–46.

68. Влияние легирования фосфором и водородом на фотолюминесценцию нанокристаллов кремния в диэлектрической матрице / А. И. Белов, А. В. Ершов, Д. М. Гапонова [и др.] // Вестник ННГУ. Сер. ФТТ. – 2007. – № 1. – С. 33–39.

69. Yanagiya S. Optical and electrical properties of Al₂O₃ films containing silicon nanocrystals / S. Yanagiya, M. Ishida // J. Electron. Mat. – 1999. – Vol. 28, No. 5. – P. 496–500.

70. Origin of luminescence from Si-implanted Al_2O_3 / C. J. Park, Y. H. Kwon, Y. H. Lee [and others] // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84, No. 14. – P. 2667–2669.

71. Белов А. И. Синтез и модификация свойств светоизлучающих кремниевых и кремний-углеродных нанокластеров в оксидных слоях с применением ионной имплантации : автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук : спец. 05.27.01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах» / А. И. Белов. – Нижний Новгород, 2011. – 22 с.

72. Светоизлучающие ионно-синтезированные структуры на основе нанокристаллов кремния в оксидных матрицах / А. Б. Костюк, А. И. Белов, И. Ю. Жаворонков [и др.] // *Вестник ННГУ.* – 2010. – № 5(2). – С. 264–270.

73. Teh C. M. Role of titanium dioxide and ion doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenol compounds and dyes) in aqueous solutions: A review / C. M. Teh, A. R. Mohamed // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2011. – Vol. 509. – P. 1648–1660.

74. Yalcin Y. Fe^{3+} -doped TiO_2 : A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity / Y. Yalcin, M. Kilic, Z. Cina // *Applied Catalysis B.* – 2010. – Vol. 99. – P. 469–477.

75. Carp O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller // *Progress in Solid State Chemistry.* – 2004. – Vol. 32. – P. 33–177.

76. Karakitsou K. E. Effects of altermvalent cation doping of TiO_2 on its performance as a photocatalyst for water cleavage / K. E. Karakitsou, X. E. Verykios // *Journal of Physical Chemistry.* – 1993. – Vol. 97. – P. 1184–1189.

77. Structural and electrical properties of Fe-doped TiO_2 thin films / A. R. Bally, E. N. Korobeinikova, P. E. Schmid [and others] // *Journal of Physics D: Applied Physics.* 1998. – Vol. 31. – P. 1149–1154.

75. A transparent metal: Nb doped anatase TiO_2 / Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto [and others] // *Applied Physics Letters.* – 2005. – Vol. 86, No. 22. – P. 252101.

76. Stengl V. Preparation and photocatalytic activity of rare earth-doped TiO₂ nanoparticles / V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 114. – P. 217–226.

77. Shi J. W. Preparation, characterization and photocatalytic activities of holmium-doped titanium dioxide nanoparticles / J. W. Shi, J. T. Zheng, P. Wu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 161. – P. 416–422.101.

78. El-Bahy Z. M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct blue) / Z. M. El-Bahy, A. A. Ismail, R. M. Mohamed // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 166. – P. 138–143.

79. Choi W. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics / W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98. – P. 13669–13679.

80. Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides / R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki [and other] // *Science*. – 2001. – Vol. 293. – P. 269–271.

81. Effects of F doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders / J. C. Yu, J. Yu, W. Ho [and others] // *Chemistry of Materials*. – 2002. – Vol. 14. – P. 3808–3816.

82. Huang Yu. Effect of carbon doping on the mesoporous structure of nanocrystalline titanium dioxide and its solar-light-driven photocatalytic degradation of NO_x / Yu Huang, Ho Wingkei, Lee Shuncheng, Zhang Lizhi, Li Guisheng, C Jimmy, Yu Langmuir // *The ACS journal of surfaces and colloids*. – 2008. – Vol. 24, No. 7. – P. 3510–3516.

83. Carbon-doped anatase TiO₂ obtained from TiC for photocatalysis under visible light irradiation / M. Shen, Z. Wu, H. Huang [and others] // *Materials Letters*. 2006. – Vol. 60. – P. 693–697.

84. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania / Jimmy C Yu, Wingkei Ho, Jianguo Yu [and others] // *Environmental science & technology*. – 2005. – Vol. 39, No. 4. – P. 1175–1179.

85. Preparation and characterization of sulfur-doped TiO₂/Ti photoelectrodes and their photoelectrocatalytic performance / Haijian Suna, Huiling Liu, Jun Maa [and others] // *J. Hazard Mater.* – 2008. – Vol. 156, No. 1–3. – P. 552–559.

86. Effects of F-Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders / J. C. Yu, J. Yu, W. Ho [and others] // *Chemistry of Materials.* – 2002. – Vol. 14, No. 9. – P. 3808–3816.

87. Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde / D. Li, H. Haneda, S. Hishita [and others] // *Journal of Fluorine Chemistry.* – 2005. – Vol. 126, No. 1. – P. 69–77.

88. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂ / S. C. Moon, H. Mametsuka, S. Tabata, E. Suzuli // *Catalysis Today.* – 2000. – Vol. 58, No. 2–3. – P. 125–132.

89. Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-xB_x under visible irradiation / W. Zhao, W. H. Ma, C. C. Chen [and others] // *Journal of American Chemical Society.* – 2004. – Vol. 126, No. 15. – P. 4782–4783.

90. Xing-wang Zhang. Development of supported boron-doping TiO₂ catalysts by chemical vapor deposition / Zhang Xing-wang, Lei Le-cheng // *Journal of Zhejiang University.* – 2008. – Vol. 9, No. 1. – P. 109–112.

91. Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition / Donga Fan, Zhaoa Weirong, Wu Zhongbiao, Guoa Sen // *J Hazard Mater.* – 2009. – Vol. 162, No. 2–3. – P. 763–770.

92. The role of crystal phase in determining photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ / Liu G, Wang X, Chen Z [and others] // *J Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 329, No. 2. – P. 331–338.

93. M. Bellardita. Preparation of N-doped TiO₂: characterization and photocatalytic performance under UV and visible light / M. Bellardita, M. Addamo, A. Di Paola [and others] // *Phys Chem Chem Phys.* – 2009. – Vol. 11, No. 20. – P. 4084–4093.

94. Preparation of N-doped nanosize TiO₂ and spectral analysis / Guang Pu, Xue Yu, Pu Guang, Fen Xi // Article in Chinese. – 2008. – Vol. 28, No. 2. – P. 370–373.
95. Monhemius A. J. Oxide Powders by Hydrothermal Synthesis / A. J. Monhemius, B. C. M. Steele // Novel. Ceram. Fabr. Process. and Appl. Meet. Basic Sci. Sec. Inst. Ceram., Cambridge, 9–11 Apr., 1986. – Stoke-on-Trent, 1986. – P. 35.
96. Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO₂ / N. T. Nolana, D. W. Synnotta, M. K. Seeryb [and others] // Journal of Hazardous Materials. – 2012. – Vol. 211–212. – P. 88–94.
97. Origin of the visible-light photoactivity of NH₃-treated TiO₂: Effect of nitrogen doping and oxygen vacancies / Y. Chen, X. Cao, B. Lin [and others] // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 264. – P. 845–852.
98. Visible-light Photodegradation of Higher Molecular Weight Organics on N-doped TiO₂ Nanostructured Thin Films / S. Clouser, A. C. S. Samia, E. Navok [and others] // Topics in Catalysis. – 2008. – Vol. 47. – P. 42–48.
99. Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants / D. Li, H. Haneda, S. Hishita [and others] // Materials Science and Engineering: B. – 2005. – Vol. 117, No. 1. – P. 67–75.
100. Колесник И. В. Мезопористые материалы на основе диоксида титана : автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук : спец. 02.00.01 «Неорганическая химия», 02.00.21 «Химия твердого тела» / И. В. Колесник. – Москва, 2010. – 22 с.
101. Asahi R. Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible light sensitized photocatalysis / R. Asahi, T. Morikawa // Chemical Physics. – 2007. – Vol. 339. – P. 57–63.
102. Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method / F. Peng, L. Cai, L. Huang [and others] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – Vol. 69. – P. 1657–1664.

103. Structure and properties of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition / Y. Guo, X. W. Zhang, W. H. Weng [and others] // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515. – P. 7117–7121.

104. A simple method to prepare N doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light / Y. Ao, J. Xu, D. Fu [and others] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 167. – P. 413–417.

105. Photoreactivity of sol-Gel TiO₂ films formed on soda-lime glass substrates: Effect of SiO₂ underlayer containing fluorine / A. Hattori, K. Shimota, H. Tada [and others] // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15, No. 16. – P. 5422–5425.

106. Гузенко Н. В. Дослідження адсорбції полівінілпіролідону та полістиролу на поверхні кремнезему / Н. В. Гузенко, Л. В. Носач, М. В. Чмильов // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2004. – Вип. 10. – С. 192–197.

107. Interaction of poly(ethylene oxide) with fumed silica / E. F. Voronin, V. M. Gun'ko, N. V. Guzenko [and others] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 279. – P. 326–340.

108. Successive interaction of pairs of soluble organics with nanosilica in aqueous media / V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, E. F. Voronin [and others] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 300, No. 1. – P. 20–32.

109. Adsorption and migration of poly(vinyl pyrrolidone) at a surface of fumed silica / V. M. Gun'ko, E. F. Voronin, L. V. Nosach [and others] // *Adsorption Science & Technology*. – 2006. – Vol. 24, No. 2. – P. 143–157.

110. Носач Л. В. Адсорбційне модифікування високодисперсного кремнезему нелеткими органічними сполуками в умовах газового дисперсійного середовища / Л. В. Носач, Є. П. Воронін // *Фізика і хімія твердого тіла* – 2006. – № 3. – С. 540–543.

111. Nanocomposites with fumed silica/poly(vinyl pyrrolidone) prepared at a low content of solvents / V. M. Gun'ko, E. F. Voronin, L. V. Nosach [and others] // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 253, No. 5. – P. 2801–2811.

112. Воронин Е. Ф. Особенности адсорбционных взаимодействий на поверхности агрегированного нанокремнезёма / Е. Ф. Воронин, Л. В. Носач, Е. М.

Пахлов // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур / Под ред. А. П. Шпака, П. П. Горбика. – К. : Наукова думка. – 2007. – Т. 1. – С. 264–285.

113. Андрійко Л. С. Взаємодія лецитину з поверхнею високодисперсних оксидів / Л. С. Андрійко, М. Л. Малишева, В. І. Зарко [та ін.] // Поверхность. – 2011. – Вып. 3(18). – С. 333–342.

114. Покидько Б. В. Адсорбционное модифицирование слоистых силикатов для получения полимерсиликатных нанокомпозитов : автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук : спец. 02.00.11 «Коллоидная химия и физико-химическая механика» / Б. В. Покидько. – Москва, 2004. – 24 с.

115. Титорский И. А. Адсорбция органических катионов на слоистых силикатах, применяемых для изготовления полимерных нанокомпозитов. / И. А. Титорский, Б. В. Покидько // Успехи коллоидной химии. Тезисы докладов II междунар. конф. «Коллоид-2003». – Минск : БГУ, 2003. – С. 104.

116. Покидько Б. В. Адсорбция органических катионов на слоистых силикатах и получение полимер-силикатных нанокомпозитов. / Б. В. Покидько, И. А. Титорский // Тезисы докладов 4-й междунар. конф. «Каучук и резина» IRC04. – Москва, 2004. – С. 195.

117. Куличихин В. Г. Нанокомпозитные гидроколлоидные адгезивы для биомедицинского применения / В. Г. Куличихин, С. В. Антонов, В. В. Макарова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1–2. – С. 170–182.

118. Взаимодействие компонентов системы полимер + силикат в процессе совместной механической активации / И. А. Ворсина, Т. Ф. Григорьева, Т. А. Удалова [и др.] // Материалы II республиканской научно-техн. конф. «Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития» Гродно, 17-18 мая 2012 г. – Гродно, 2012. – С. 51–52.

119. Новые подходы к созданию гибридных полимерных композитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям / В. А. Герасин, Е. М. Антипов, Е. Е. Карбушев [и др.] // Успехи химии. – 2013. – № 82 (4). – С. 303–332.

120. Голембіовський А. О. Зміна структури поверхні монтморилоніту при адсорбції катіонних поверхнево-активних речовин / А. О. Голембіовський, А. М. Брезіцька, Л. М. Спасьонова // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 4/6 (70). – С. 53–57.

121. Фоменко О. Е. Модифицирование силикатных поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями / О. Е. Фоменко, Ф. Рёсснер // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 5. – С. 633–642.

122. Беляков А. В. Химический синтез керамических материалов с позиции синергетики / А. В. Беляков // Химическая пром-сть. – 1997. – № 2. – С. 81–91.

123. Бакунов В. С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Химические методы получения исходных порошков / В. С. Бакунов, Е. С. Лукин // Стекло и керамика. – 2008. – № 2. – С. 3–7.

124. Бакунов В. С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Агрегация частиц исходных порошков / В. С. Бакунов, Е. С. Лукин // Стекло и керамика. – 2008. – № 3. – С. 15–19.

125. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика Ч. IV: Микроструктура и процессы рекристаллизации / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 7. – С. 2–7.

126. Федер Е. Фракталы / Федер Е. ; [пер. с англ.]. – М. : Мир, 1991. – 254 с.

127. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела / В. Н. Чеботин – М. : Химия, 1982. – 320 с.

128. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселев – М. : Наука, 1970. – 400 с.

129. Получение керамики из алюмоиттриевого граната / Л. П. Морозова, Е. С. Лукин, Т. В. Ефимовская [и др.] // Стекло и керамика. – 1978. – № 8. – С. 28–31.

130. Crystal structure and luminescent properties of nanocrystalline YAG and YAG:Nd synthesized by sol-gel method [Electronic resource] / Ya. Zhydachevskii, I. I. Syvorotka, L. Vasylechko [and others] // Optical Materials 34 (2012) P. 1984–1989. –

Available online 24 January 2012. – Режим доступу до журн.: http://www.nbuu.gov.ua/e-journals/td/2012_1/2012-1.html.

131. Excited state absorption and thermoluminescence in Ce and Mg doped yttrium aluminum garnet / K. Wisniewski, Cr. Koepeke, A. J. Wojtowicz [and others] // *Acta Phys. Pol. A.* – 1999. – Vol. 95, No. 3. – P. 403–412.

132. Термолюмінесцентні властивості нанокристалічних порошків YаG та YаG:Nd в діапазоні температур 300–700 К / Я. А. Жидачевський, Д. Ю. Сугак, І. І. Сиворотка [та ін.] // *Вісник НУ “Львівська політехніка”, „Електроніка”*. – 2011. – №708. – С. 12–17.

133. Thermoluminescence characterization of Tb³⁺ and Ce³⁺ doped nanocrystalline Y₃Al₅O₁₂ exposed to X- and β-ray irradiation / R. A. Rodriguez, E. De la Rosa, L. A. Diaz-Torres [and others] // *Optical Materials.* – 2004. – Vol. 27, No. 2. – P. 293–299.

134. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of nanocrystalline Er³⁺ and Yb³⁺ doped Y₃Al₅O₁₂ exposed to β-ray / R. A. Rodriguez, E. De la Rosa, P. Salas [and others] // *J. Phys. D: Appl.Phys.* – 2005. – Vol. 38, No. 21. – P. 3854–3859.

135. Amit Sinha. Single step synthesis of GdAlO₃ powder [Electronic resource] / Amit Sinha, S. R. Nair, P. K. Sinha // *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) P. 4774–4780. – Available online 7 April 2011. – Режим доступу до журн.: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838811002416>.

136. Studies of nanocrystalline rare earth gallate and aluminate scintillators prepared by a new method [Electronic resource] / S. Z. Shmurak, G. K. Strukova, I. M. Smyt'ko [and others] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 537 (2005) P. 149–153. – Available online 25 August 2004. – Режим доступу до журн. : <http://www.elsevier.com/locate/nima>.

137. Jun-Ren Lo. Phase development and activation energy of the Y₂O₃-Al₂O₃ system by a modified sol-gel process [Electronic resource] / J.-R. Lo, T.-Y. Tseng // *Materials Chemistry and Physics* 56 (1998) P. 56–62. – Available online 30 March 1998. – Режим доступу до журн. : <http://www.elsevier.com>.

138. Masaaki Harada. Synthesis of Y-Al-O compounds by a polymer complex method [Electronic resource] / M. Harada, M. Goto // *Journal of Alloys and Compounds* 408–412 (2006) P. 1193–1195. – Available online 9 February 2006. – Режим доступа до журн.: <http://www.elsevier.com/locate/jallcom>.

139. Synthesis and luminescence properties of Eu^{3+} -doped LaAlO_3 nanocrystals [Electronic resource] / O. S. Buassi-Monroy, C. C. Luhrs, A. Chavez-Chavez, C. R. Michel // *Materials Letters* 58 (2004) P. 716–718. – Available online 5 July 2003. – Режим доступа до журн.: <http://www.elsevier.com/locate/matlet>.

140. Synthesis, Characterization and Humidity Sensitive Properties of Nanocrystalline $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ / Z. Wang, Ch. Chen, C. Feng [and others] // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2008. – Vol. 24, No. 3. – P. 375–378.

141. Effect of Cobalt doping on the microstructure, electrical and ethanol-sensing properties of $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [Electronic resource] / M. Zhao, H. Peng, J. Hu // *Sensors and Actuators B* 129 (2008) P. 953–957. – Available online 17 October 2007. – Режим доступа до журн. :

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400507008210>.

142. Electrical and Co-sensing properties of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite system / Z. Ru, H. Jifan, H. Zhouxiang [and others] // *Journal of Rare Earths*. – 2010. – Vol. 28, No. 4. – P. 591–595.

143. Wu J. Sol-gel composition of hybrid precursors to synthesize $\text{RE}_x\text{Gd}_{1-x}\text{AlO}_3$: Eu^{3+} (RE=La, Y) phosphors [Electronic resource] / J. Wu, B. Yan // *Journal of Alloys and Compounds* 432 (2007) P. 293–297. – Available online 11 July 2006. – Режим доступа до журн.: <http://www.elsevier.com/locate/jallcom>.

144. Combustion synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -doped LnAlO_3 (Ln=Y and Gd) phosphors [Electronic resource] / S. D. Han, S. P. Khatkar, V. B. Taxak [and others] // *Materials Science and Engineering B* 127 (2006) P. 272–275. – Available online 15 October 2005. – Режим доступа до журн. :

<http://www.elsevier.com/locate/mseb>.

145. Phase composition and Vaporization Study of $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1$, and $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8-x}\text{Al}_x\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$, $x=0.1, 0.2, 0.3$ / A. Matraszek, M. Miller, L. Singheiser

[and others] // Journal of the American Ceramic Society – 2003. – Vol. 86, No.11. – P. 1911–1914.

146. Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments [Electronic resource] / Y. Marinova, J. M. Hohemberger, E. Cordoncillo [and others] // Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) P. 213–220. – Available online 25 May 2002. – Режим доступу до журн. :

<http://www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc>.

147. Хорт А. А. Полупроводниковые сенсоры CO₂ на основе модифицированного титаната бария // А. А. Хорт, Е. М. Дятлова, И. А. Таратын // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 9. – С. 15–19.

148. Photocatalytically-mediated disinfection of water using TiO₂ as a catalyst and spore-forming *Bacillus pumilus* as a model / H. N. Pham, T. McDowell, Wilkins // J. Environ. Sci. Health. Part A. – 1995. – Vol. 30, No. 3 – P. 627–636.

149. Synergism between porcine reproductive and respiratory syndrome virus (PRRSV) and salmonella choleraesuis in swine / R. W. Wills, J. T. Gray, P. J. Fedorka-Cray [and others] // J. Vet. Med. Sci. – 2000. – Vol. 71. – P. 177–192.

150. Яцьків В. І. Вплив пористості і фазового складу TiO₂ на кінетику та механізм фотокаталітичних перетворень спиртів та кетонів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.04 «Фізична хімія» / В. І. Яцьків. – Київ, 2004. – 20 с.

151. Induction of Cytotoxicity by Photoexcited TiO₂ Particles / R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin [and others] // Cancer Research. – 1992. – Vol. 52. – P. 2346–2348.

152. Photokilling of T-24 Human Bladder Cancer Cells with Titanium Dioxide / Y. Kubota, T. Shuin, C. Kawasaki [and others] // Br. J. Cancer. – 1994. – Vol. 70. – P. 1107–1111.

153. Особенности поведения пористого диоксида титана в реакции фотокаталитического выделения молекулярного водорода из спиртово-водных растворов / В. И. Яцьків, А. В. Коржак, В. М. Гранчак [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39, № 3. – С. 167–171.

154. Linsebigler A. L. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results / A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95. – P. 735–758.

155. Tanaka K. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action / K. Tanaka, Mario F.V. Capule, T. Hisanaga // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – Vol. 187, No. 1–2. – P. 73–76.

156. Deng X. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations / X. Deng, Y. Yue, Z. Gao // *Applied Catalysis B : Environmental*. – 2002. – Vol. 39, No. 2. – P. 135–147.

157. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles / S. S. Watson, D. Beydoun, J. A. Scott, R. Amal // *Chemical Engineering Journal*. – 2003. – Vol. 95, No. 1–3. – P. 213–220.

158. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases / T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura // *Journal of Catalysis*. – 2001. – Vol. 203, No.1. – P. 82– 86.

159. Будова та електрохімічні властивості наночастинок титан діоксиду легованого ферумом / І. Ф. Миронюк, Б. К. Остафійчук, І. І. Григорчак [та ін.] // *ФХТТ*. – 2006. – Т. 7, № 4. – С. 687–694.

160. Photocatalic behaviors and structural characterization of nanocrystalline Fe-doped TiO₂ synthesized by mechanical alloying / Kim Dong Hyun, Hong Hyun Seon, Kim Sun Jae [and others] // *J. Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 375, No. 1–2. – P. 259–264.

161. Синтез, структурні та оптичні характеристики плівок TiO₂/Ag активних у фотоокисненні родаміну Б / Ю. І. Гнатюк, Є. В. Мануйлов, Н. П. Смірнова [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 107–112.

162. Thick-film gas sensors based on vanadium-titanium oxide powders prepared by sol-gel synthesis / Corrota Maria Cristina, Ferroni Matteo, Gherardi Sandro [and others] // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 24, No. 6. – P. 1409–1413.

163. Liu Y. Characterization of metal doped-titanium dioxide and behaviors on photocatalytic oxidation of nitrogen oxides / Y. Liu, H. Q. Wang, Z. B. Wu // *J. Environ Sci.* – 2007. – Vol. 19, No. 12. – P. 1505–1509.

164. Fan C. Preparation of nano-TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity / C. Fan, P. Xue, Y. Sun // *Journal of Rare Earths.* – 2006. – Vol. 24. – P. 309–313.

165. Синтез мезопористих нанорозмірних плівок TiO₂/Cu²⁺ та їх фотокаталітична активність в реакції відновлення йонів Cr(VI) / І. С. Петрик, Н. П. Смірнова, А. М. Єременко [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2012. – Т. 13, № 2. – С. 242–246.

166. Вітюк Н. В. Синтез та фізико-хімічні властивості золь-гель плівок TiO₂/ZrO₂/SiO₂, модифікованих наночастинками золота та срібла : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 01.04.18 «Фізика і хімія поверхні» / Н. В. Вітюк. – Київ, 2009. – 13 с.

167. Вплив високоенергетичного опромінення на формування дефектів в індивідуальних та змішаних оксидах SiO₂–TiO₂–ZrO₂ / Н. В. Вітюк, Г. М. Єременко, Н. П. Смірнова [та ін.] // *Поверхность.* – 2010. – Вып. 2(17). – С. 161–171.

168. Кобаса І. М. Зв'язок між фотокаталітичними, каталітичними, мігнітними і електричними властивостями системи TiO₂-WO₃ / І. М. Кобаса, В. В. Цимбалюк, О. І. Панімарчук // *Науковий вісник Чернівецького університету.* – 2014. – Вип. 683. – С. 97–101.

169. Spectroscopic study for photocatalytic decomposition of organic compounds on titanium dioxide containing sulfur under visible light irradiation / Katoh Mosahiro, Aihara Hironori, Horikawa Toshihide, Tomida Tanei // *Colloid and Interfase Science.* – 2006. – Vol. 298, No. 2. – P. 805–809.

170. Synthesis of sulfur-doped TiO₂ by solvothermal method and visible-light photocatalytic activity / Jiaoxian Yu, Suwen Liu, Zhiliang Xiu [and others] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 471, No. 1–2. – P. L23–L25.

171. Supercritical preparation of a highly active S-doped TiO₂ photocatalyst for methylene blue mineralization / Hexing Li, Xinyu Zhang, Yuning Huo, Jian Zhu // *Environ Sci Technol.* – 2007. – Vol. 41, No. 12. – P. 4410–4414.

172. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light / Ohno Teruhisa, Akiyoshi Miyako, Umebayashi Tsutomu [and others] // *Applied Catalysis.* – 2004. – Vol. 265, No. 1. – P. 115–121.

173. Erin M. Rockafellowa. Is sulfur-doped TiO₂ an effective visible light photocatalyst for remediation? / Erin M. Rockafellowa, Laine K. Stewart and William S. // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2009. – Vol. 91, No. 1–2. – P. 554–562.

174. Hamal Dambar B. Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO₂ / Hamal Dambar B., Klabunde Kenneth J. // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2007. – Vol. 311, No. 2. – P. 514–522.

175. Synthesis and solid characterization of nitrogen and sulfur-doped TiO₂ photocatalysts active under near visible light / Ksibi Mohamed, Rossignol Sylvie, Tatibouet Jean-Michel, Trapalis Christos // *Materials Letters.* – 2008. – Vol. 62, No. 26. – P. 4204–4206.

176. Pat. 101053839 Republic of Chine, EC: IPC: B01J27/04; B01J27/04. Sulfur doped titanium dioxide photocatalyst with anatase structure water-heating preparation method / Wang Zhiyu Zhao; Univ Zhejiang. – № 200710068653; appl. 2007.05.18; publ. 17.10.2007. – 23 p.

177. Hussain S. Tajammul. Size control synthesis of sulfur doped titanium dioxide (anatase) nanoparticles, its optical property and its photocatalytic reactivity for CO₂ + H₂O conversion and phenol degradation / Hussain S. Tajammul, Khan Khaiber, Hussain R. // *Journal of Natural Gas Chemistry.* – 2009. – Vol. 18, No. 4. – P. 383–391.

178. Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. / Hua Tian, Junfeng Ma,

Kang Li, Jinjun Li // *Ceramics International*. – 2009. – Vol. 35, No. 3. – P. 1289–1292.

179. Photocatalytic Hydrogen or Oxygen Evolution from Water over S- or N-Doped TiO₂ under Visible light / Kazumoto Nishijima, Takaaki Kamai, Naoya Murakami [and others] // *International Journal of Photoenergy*. – 2008. – Vol. 2008. – P. 517–524.

180. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activities of Nanoparticulate N, S-Codoped TiO₂ Having Different Surface-to-Volume Ratios / Julian A. Rengifo-Herrera, Katarzyna Pierzchała, Andrzej Sienkiewicz [and others] // *J. Phys. Chem.* – 2010. – Vol. 114, No. 6. – P. 2717–2723.

181. Mechanochemical preparation of sulfur-doped nanosized TiO₂ and its photocatalytic activity under visible light / Zhou Zhiqiang, Zhang Xianyou, Wu Ze, Dong Limin // *Chinese Science Bulletin*. – 2005. – Vol. 50, No. 23. – P. 2691–2695.

182. Reddy Ch.V.S. Synthesis of sodium vanadate nanosized materials for electrochemical applications / Ch. V. S. Reddy, I.-H. Yeo, Sun-il Mho // *Phys. Chem. Solids*. – 2008. – Vol. 69. – P. 1261–1264.

183. Mho Sun-il. Quantitative analysis of adsorption and photocatalytic activity of vanadium-oxide gels and nanobelts / Sun-il Mho // *J. Korean. Phys. Soc.* – 2009. – Vol. 55. – P. 2447–2450.

184. Fei H. L., Zhou H. J., Wang J. G. et al. Synthesis of hollow V₂O₅ microspheres and application to photocatalysis / H. L. Fei, H. J. Zhou, J. G. Wang [and others] // *Solid State Sci.* – 2008. – Vol. 10. – P. 1276–1284.

185. Vernardoua D. Hydrothermal growth of V₂O₅ photoactive films at low temperatures / D. Vernardoua, E. Spanakis, G. Kenanakisa [and others] // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 124. – P. 319–322.

186. Molybdenum oxide nanowires: synthesis and properties / L. Maia, F. Yanga, Y. Zhaoa [and others] // *Mater. Today*. – 2011. – Vol. 14. – P. 346–353.

187. Song L. X. Formation, structure and physical properties of a series of α -MoO₃ nanocrystals: from 3D to 1D and 2D / L. X. Song, J. Xia, Z. Dang [and others] // *Cryst. Eng. Comm.* – 2012. – Vol. 14. – P. 2675–2682.

188. Effect of the mechanochemical treatment of a V_2O_5/MoO_3 oxide mixture on its properties / V. A. Zazhigalov, S. V. Khalameida, N. S. Litvin [and others] // *Kinetics Catal.* – 2008. – Vol. 49. – P. 692–701.

189. Lithiation behavior of vanadium molybdenum oxides / M. Eguchi, F. Maki, H. E. Kimura [and others] // *Electrochem.* – 2000. – Vol. 68. – P. 474–477.

190. Madhuri K. V. Optical absorption studies on $(V_2O_5)_{1-x}(MoO_3)_x$ thin films / K. V. Madhuri, B. S. Naidu, O. M. Hussain // *Mater. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 77. – P. 22–26.

191. Фотокаталітична деградація деяких барвників в присутності механохімічно модифікованих оксидів ванадію і молібдену / В. В. Сидорчук, С. В. Халамейда, В. О. Зажигалов [та ін.] // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 266–275.

192. Centi G. Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis / G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro – New York : Kluwer/Plenum, 2001. – 505 p.

193. Kosova N. On mechano-chemical preparation of materials with enhanced characteristics for lithium batteries / N. Kosova, E. Devyatkina // *Solid State Ionics.* – 2004. – Vol. 172. – P. 181–184.

194. Строюк А. Л. Получение и применение в нанофотокатализе твердотельных полупроводниковых материалов с размерными эффектами / А. Л. Строюк, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2010. – Т. 8, № 1. – С. 1–78.

195. Durable Zinc Oxide-Based Regenerable Sorbents for Desulfurization of Syngas in a Fixed-Bed Reactor [Electronic resource] / Ranjani V. Siriwardane, Daniel C. Cicero, Gary J. Stiegel [and others] // www.osti.gov/servlets/purl/836690/ – Назва з титул. екрану.

196. Characterization of iron(III) oxide and oxide-hydroxide as Sr-sorbent / V. Balek, Z. Málek, J. Šubrt [and others] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* — 1996.– Vol. 212, No. 5. – P. 321–331.

197. Shihabudheen M. Maliyekkal. Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water [Electronic resource] / Shihabudheen M.

Maliyekkal , Atul Kumar Sharma , Ligy Philip. // *Water Research*. – Available online November 2006. – Vol. 40, No. 19. – P. 3497–3506. – Режим доступа до журн. : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135406004684>.

198. Danlin Zeng. Effect of Surface Properties of Iron Oxide Sorbents on Hydrogen Sulfide Removal from Odor [Electronic resource] / Danlin Zeng, Shenglan Liu, Wanjun Gong [and others] // *CLEAN – Soil, Air, Water*. – Available online 18 February 2015. – Vol. 43, No. 7. – P. 975–979. – Режим доступа до журн. : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/clen.201300328/abstract>.

199. Shukla R. Nanocrystalline magnesia alumina mixed oxide: efficient defluoridation sorbent [Electronic resource] / R. Shukla, Jayshree Ramkumar, A. K. Tyagi // *International Journal of Nanotechnology*. – Available online January 2010. – Vol. 7, No. 9–12. – P. 989–1002. – Режим доступа до журн. : <http://www.inderscienceonline.com/doi/pdf/10.1504/IJNT.2010.034704>

200. Iron Oxide Based High Temperature Desulfurization Sorbent [Electronic resource] / Ju Shangguan, Pengfei Hou, Yongjun Zhu [and others] // *Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 2009. ICBBE 2009. 3rd International Conference on Data 11–13 June 2009. – Назва з титул. екрану.

201. Zhong-Min Wang. Sol–Gel-Derived Alumina-Supported Copper Oxide Sorbent for Flue Gas Desulfurization [Electronic resource] / Zhong-Min Wang, Y. S. Lin // *Ind. Eng. Chem. Res.* – Available online November 4, 1998. – Vol. 37 (12). – P. 4675–468. Режим доступа до журн. : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie980343u>.

202. Пат. 2032460 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/06. Гранулированный неорганический сорбент и способ его получения / Шарыгин Л. М., Барыбин В. И., Смышляева О. Ю. [и др.]; патентообладатель Шарыгин Л. М. – 5045036/26 ; заявл. 25.03. 92 ; опубл. 10.04.95.

203. Material Safety Data Sheet (MSDS) for Magnesol R60. – <http://www.make-biodiesel.org/Dry-Washing-Biodiesel/dry-wash-biodiesel-with-magnesol.html>. – Назва з титульного екрану.

204. Tang S.C.N. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications / S.C.N. Tang, I.M.C. Lo // *Water Res.* – 2013.– Vol. 47. – P. 2613–2632.

205. Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles for the adsorption of Co²⁺ from aqueous solution / A. Uheida, G. Salazar-Alvarez, E. Björkman [and others] // *Colloid Interf. Sci.* – 2006. – Vol. 298, No. 2. – P. 501–507.

206. Коурова Н. В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов магнитными сорбентами [Электронный ресурс] / Н. В. Коурова, А. Г. Кузьмин, Р. В. Лукашев // *Современные научные исследования и инновации.* – 2015. – №1. Режим доступа до журн. : <http://web.snauka.ru/issues/2015/01/42128>.

207. Magnetic separation of hematite-coated Fe₃O₄ particles used as arsenic adsorbents / K. Simeonidis, Th. Gkinis, S. Tresintsi [and others] // *Chem. Eng. J.* – 2011. – Vol. 168. – P. 1008–1015.

208. Лукашев Р. В. Водоро-аккумулирующие и водород-генерирующие системы MgH₂-C и AlH₃-C / Р. В. Лукашев // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология».* – 2008. – № 2. – С. 39–46.

209. Nanocrystalline Ni doped α -Fe₂O₃ for adsorption of metals from aqueous solution / O. M. Lemine, I. Ghiloufi, M. Bououdina [and others] // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol. 588. – P. 592–595.

210. Лукашев Р. В. Сорбция ионов Со (II) механически активированными порошками γ -Fe₂O₃ / Р. В. Лукашев, К. Л. Занавескин, А. Г. Кузьмин // *Журнал прикладной химии.* – 2014. – Т. 87, № 9. – С. 1372–1378.

211. Металл-аффинная хроматография как метод специфичной экстракции вредных химических веществ и их производных из объектов окружающей среды и биологических сред / Е. В. Шрейнер, В. Д. Гладилович, О. А. Кельдиева [и др.] // *Биомедицинский журнал Medline.ru.* – 2015. – Т. 16. – С. 350–356.

212. Ambashta R. D. Water purification using magnetic assistance: A review / R. D. Ambashta, M. Sillanpaa // *Journal of Hazardous Materials.* – 2010. – Vol. 180. – P. 38–49.

213. Pratt A. Environmental Applications of Magnetic Nanoparticles / A. Pratt // *Frontiers of Nanoscience*. – 2014. – Vol. 6. – P. 259–307.

214. Синтез и характеристика нанорегулярных сорбентов на основе оксида циркония / А. А. Селютин, П. Д. Колоницкий, Н. Г. Суходолов [и др.] // *Научное приборостроение*. – 2013. – Т. 23, № 1. – С. 115–122.

215. Andersson L. Isolation of phosphoproteins by immobilized metal (Fe^{3+}) affinity-chromatography / L. Andersson, J. Porath // *Anal. Biochem.* – 1986. – Vol. 154. – P. 250–254.

216. Development of coreshell structure $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2\text{O}_5$ microspheres for selective enrichment of phosphopeptides for mass spectrometry analysis / D. Qi, J. Lu, C. Deng [and others] // *J. Chromatogr. A*. – 2009. – Vol. 1216. – P. 5533–5539.

217. Гладилович В. Д. Металл-оксидный сорбент на основе Fe_2O_3 . Получение, изучение поверхностных и сорбционных свойств / В. Д. Гладилович, А. В. Федорова, Е. П. Подольская // *Научное приборостроение*. – 2013. – Т. 23, № 4. – С. 63–65.

218. Темплатный синтез пористых оксидов железа с магнитными и каталитическими свойствами [Электронный ресурс] / Е. К. Папынов, И. А. Ткаченко, В. Ю. Майоров [и др.] // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 11–4. – С. 816–821. – Режим доступа до журн. :

www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10004906

219. Сорочкина Е. А. Исследование характеристик пористой структуры сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия / Е. А. Сорочкина, Р. В. Смотраев // *Праці Одеського політехнічного університету*. – 2013. – Вип. 3(42). – С. 253–256.

220. Синтез неорганических сорбентов на основе гидроксидов металлов и их систем / Л. А. Марченко, Т. Н. Боковинова, О. В. Новоселецкая [и др.] // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион, технические науки*. – Ростов, 2005. – № 1. – С. 54–63.

221. Технологические особенности получения сорбентов на основе гидроксидов металлов / Л. А. Марченко, О. В. Новоселецкая, В. В. Шерстова [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – Вып. 5. – С. 43.

222. Марченко Л. А. Сорбционная доочистка сточных вод / Л. А. Марченко, Т. Н. Боковинова, А. С. Шабанов // Экология и промышленность России. – 2007. – Вып. 10. – С.53–55.

223. Новые пути синтеза сорбентов для решения сложных технологических задач / Л. А. Марченко, Т. Н. Боковинова, Е. А. Белоголов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – Вып. 6. – С. 877–882.

224. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем ; под общ. ред. Ю. С. Липатова. – К., 1986. – Т. 1. – 247 с.

225. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – К. : Наукова думка, 1990.– 200 с.

226. Закордонський В. Процеси формування та термомеханічні властивості наповнених епоксидних полімерів / В. Закордонський, Р. Складанюк, А. Тиховецький // Вісник Львів. Ун-ту. – 2003. – Вип. 43. – С. 190–198.

227. Наполнители для композиционных материалов ; пер. с англ. ; под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 734 с.

228. Масюк А. С. Вплив пророди полімеру і хлориду металу на закономірності одержання полімер-силікатного композиту / А. С. Масюк, Р. В. Нечипор, В. Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”, „Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2014. – №787. – С. 429–433.

229. Эпоксидные нанокompозиты. Структура и свойства / В. Д. Мышак, В. В. Семиног, Ю. П. Гомза [и др.] // Полимерный журнал. – 2008. – № 2. – Р. 146–153.

230. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms / В. Wetzel, P. Rosso, F. Hauptert [and others] // Engineering Fracture Mechanics. – 2006. – Vol. 73, No. 16. – Р. 2375–2398.

231. Epoxy Nanocomposites with Highly Exfoliated Clay: Mechanical Properties and Fracture Mechanisms / K. Wang, L. Chen, J. Wu [and others] // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38, No. 3. – P. 788–800.

232. Nanocomposites based on epoxy resin and silicon dioxide particles / A. Y. Barabanova, P. L. Shevnin, T. A. Pryakhina [and others] // *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A*. – 2008. – Vol. 50, No. 7. – P. 1242–1254.

233. Демченко В. Л. Вплив наповнювачів на процеси структуроутворення та властивості полімерних композиційних матеріалів / В. Л. Демченко, В. І. Унрод, С. П. Бененко // *Вісник ЧДТУ*. – 2013. – № 4. – С. 149–154.

234. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. – Казань : Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.

235. Наполнители для полимерных композиционных материалов : Справоч. пособие ; пер. с англ. ; под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1981. – 736 с.

236. Ениколопян Н. С. Композиционные материалы – материалы будущего / Н. С. Ениколопян // *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*. – 1978. – Т. 23, № 3. – С. 243–245.

237. Липатов Ю. С. Влияние наполнителя на термодинамику взаимодействия в бинарных смесях полимеров / Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, В. В. Шифрин // *Докл. АН СССР*. – 1984. – Т. 276, № 2. – С. 405–408.

238. Влияние мелкодисперсных наполнителей на износ эпоксидных и эпоксидно-каучуковых полимеров / В. В. Золотарева, Т. И. Григоренко, Ю. С. Кочергин [и др.] // *Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури*. – 2013. – Вип. 2013–1(99). – С. 108–114.

239. Ларук Ю. В. Вплив природи пластифікатора і полістирольного модифікатора на властивості полівінілхлоридних пластикатів та композитів / Ю. В. Ларук, В. Є. Левицький // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2014. – № 6/11 (72). – С. 4–8.

240. Хром'як У. В. Синтез швидкотверднучих матеріалів на основі метилметакрилат – кополімерних композицій / У. В. Хром'як // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2015. – № 3. – С. 79–85.

241. Галишин О. З. Закономірності одержання композиційних гідрогелевих матеріалів на основі (ко)полімерів 2-гідроксиетилметакрилату / О. З. Галишин, Ю. Я. Мельник, Н. В. Гіль [та ін.] // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2012. – № 726 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 413–417.

242. Быков Е. А. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов / Е. А. Быков, В. В. Дегтярёв // Пластические массы. – 2006. – №1. – С. 32–36.

243. Микулёнок И. О. Класификация термопластических композиционных материалов и их наполнителей // Пластические массы. – 2012. – № 9. – С. 29–38.

244. Айлер Р. К. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия: в 4 т. / Р. К. Айлер. – М. : Мир, 1982. – Т. 1. – 416 с.; Т. 2. – 710 с.

245. Levytskyj V. Influence of the Silicate Modifier Nature on the Structure and Properties of Polycaproamide / V. Levytskyj, V. Kochubei, A. Gancho // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7, No. 2. – P.169–172.

246. Букетов А. В. Вплив дрібнодисперсних мінеральних добавок на властивості полімерних композитів / А. В. Букетов, М. В. Браїло // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 1. – С. 39–43.

247. Семенюк Н. Б. Особливості одержання феромагнітного колоїда як наповнювача для поліметакрилатних дисперсій / Н. Б. Семенюк // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2008. – № 609 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 374–377.

248. Halbreich A. Functional Ferrofluids for Biomed. Applications, in Microspheres, Microcapsules and Liposomes / A. Halbreich, J. Roger, J. Pons // Radiolabeled and Magnetic Particulates in Medicine and Biology. – London : Arshady R. – 2001. – Vol. 3. – P. 459–491.

249. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – Москва : Физматлит, 2005. – 416 с.

250. Суздальев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздальев. – Москва : КомКнига, 2006. – 592 с.

251. Рамбиди Н. Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н. Г. Рамбиди, А. В. Берёзкин. – Москва : Физматлит, 2008. – 456 с.

252. Nowack B. Occurrence, behavior and effect of nanoparticles in the environment / B. Nowack, T. D. Bucheli // Environ. Pollut. – 2007. – No. 150. – P. 5–22.

253. Мазуренко Р. В. Електрофізичні властивості полімерних композитів на основі високодисперсного оксиду алюмінію, модифікованого йодидом міді / Р. В. Мазуренко, Г. М. Гуня [и др.] // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 4. – С. 391–396.

254. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – Москва : Химия, 2000. – 672 с.

255. Помогайло А. Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой / А. Д. Помогайло // Рос. хим. журнал. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 64–73.

256. Наумовець А. Г. Стан та перспективи розвитку досліджень у галузі наносистем і наноматеріалів в Україні / А. Г. Наумовець // Вісн. НАН України. – 2015. – № 3. – С. 24–31.

257. Повышение надежности биокерамических покрытий медицинского назначения на основе оксида алюминия-оксида циркония / М. А. Кардаполова, О. К. Яцкевич, Д. Г. Девойно [и др.] // Прогресивні технології і системи машинобудування. – 2014. – № 3(49)-4(50). – С. 85–92.

258. Тарасова С. В. Корундовая керамика для головок эндопротезов тазобедренного сустава : автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук : спец. 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / С. В. Тарасова. – Москва, 2003. – 24 с.

259. Керамические и стеклокерамические материалы для медицины / В. И. Верещагин, Т. А. Хабас, Е. А. Кулинич, В. П. Игнатов. – Томск : Издательство ТПУ, 2008. – 151 с.

260. Diego Alexandra Almeida. Characterization of ceramic powders used in the inCeram systems to fixed dental Prosthesis / Alexandra Almeida Diego, Claudinei dos Santos, Karine Tenório Landim [and others] // Mat. Res. [online]. – 2007. – Vol. 10, No. 1. – P. 47–51. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-1439200700010001>.

261. Использование высокого гидростатического давления для формирования пористых наночастиц системы $ZrO_2 - 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ и керамики на их основе / С. А. Синякина, О. А. Горбань, Г. К. Волкова [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2011. – Т. 21, № 2. – С. 109–113.

262. Технология изготовления и физико-химические свойства керамики на основе нанокристаллического порошка композита диоксида циркония / А. В. Шевченко, В. В. Лашнева, Е. В. Дудник [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2014. – Т. 12, № 2. – С. 333–345.

263. Получение кремнеземистых наполнителей для стоматологических композиционных материалов / Я. Н. Гончаренко, О. Б. Скородумова, Г. Д. Семченко, Д. С. Пушкарь // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 9. – С. 21–24.

264. Городничева И. В. Синтез модифицированного наполнителя в системе ЭТС- $Al-ZrO(NO_3)_2$ / И. В. Городничева, О. Б. Скородумова // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 4. – С. 40–44.

265. Леонтьев В. К. Биологически активные кальцифосфатсодержащие материалы для стоматологии / В. К. Леонтьев. // Стоматология. – 1996. – С. 4–6.

266. Безруков В. М. Гидроксиапатит как субстрат для костной пластики: теоретические и практические аспекты проблемы / В. М. Безруков, А. С. Григорьян // Стоматология. – 1996. – С. 7–12.

267. Сафронова Т. В. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы / Т. В. Сафронова, В. И. Путляев // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2013. – № 4 (1). – С. 24–47.

268. Гидроксиапатитная биокерамика / В. П. Орловский, Г. Е. Суханова, Ж. А. Ежова [и др.] // Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 1991. – Т. 36, № 10. – Р. 683–690.

269. Орловский В. П. Синтез, свойства и применение гидроксиапатита кальция / В. П. Орловский, С. Г. Курдюмов, О. И. Сливка // Стоматология. – 1996. – Т. 75, № 5. – Р. 68–73.

270. Use of biocompatible calcium-phosphate glass ceramic BGC in surgical treatment of maxillary cysts / A. A. Nikitin, O. V. Zausova, N. V. Titova [and others] // Glass and Ceramics. – 2007. – Vol. 64, No. 9–10. – P. 373–374.

271. Власова Е. Б. Применение гранулированных форм биокерамики БКС в хирургической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии / Е. Б. Власова, А. А. Никитин, В. А. Стучилов [и др.] // Вопросы оборонной техники. – 2012. – Серия 9. – С. 17–23.

272. Beletskii V. I. Development of implant materials with a gradient porous structure for neurosurgery / V. I. Beletskii, D. Sh. Mastryukova, E. B. Vlasova // Glass and Ceramics. – 2003. – Vol. 60, No. 9–10. – P. 270–273.

273. Власова Е. Б. Использование имплантатов из набора НИС–НХР и биокерамики БКС при травматических повреждениях и заболеваниях позвоночника / Е. Б. Власова, Л. А. Топилина, А. В. Кедров // Вопросы оборонной техники. – 2012. – Серия 9. – С. 4–28.

274. Corundum Ceramics for Medical Purposes / E. S. Lukin, S. V. Tarasova, N. A. Popova [and others] // Glass and Ceramics. – 2003. – Vol. 60, No. 1–2. – P. 26–29.

275. Козлова А. В. Керамические наноструктурные композиты для эндопротезирования костной ткани / А. В. Козлова, Б. А. Ермаков, Л. М. Молчунова // «Современные техника и технологии» : XIV Междунар. науч.-практ. конф., 24–28 марта 2008 г. : тезисы докл. – Томск, 2008. – С. 118.

276. Путляев В. И. Многофазная керамика на основе порошков, синтезированных из пирофосфата натрия и растворимых солей кальция с использованием механической активации / В. И. Путляев, Т. В. Сафронова, П. А. Сечейко // Стекло и керамика. – 2012. – № 8. – С. 34–41.

277. Synthesis and characterization of nanostructured ceramics powders for biomedical applications / NHA Camargo, O. J. Bellini, Enori Gemelli [and others] // *Matéria (Rio J.)* [online]. – 2007. – Vol. 12, No. 4. – P. 574–582. Режим доступа до журн. : <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762007000400005>.

278. Singh R. K. Magnetic properties of glass-ceramics containing nanocrystalline zinc-ferrite / R. K. Singh, A. Srinivasan. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2011. – Vol. 323. P. 330–333.

279. Physical Limitations of Hyperthermia Using Magnetite Fine Particles / R. Hergt, W. Andrä, C. d'Ambly [and others] // *IEEE Trans. Magn.* – 1998. – Vol. 34. – P. 3745–3754.

280. Ткаченко Н. В. Магнитная керамика на основе гидроксиапатита, модифицированная частицами гексагонального феррита типа М, для медицинских применений / Н. В. Ткаченко, Л. Л. Ольховик, А. С. Камзин // *Физика твердого тела.* – 2011. – Т. 53, вып. 8. – С. 1512–1517.

281. Гидролитическая поликонденсация этилсиликата с солями меди минеральных и органических кислот в золь-гель процессе / В. А. Свидерский, М. Г. Воронов, С. В. Клименко [и др.] // *Журнал прикладной химии.* – 2001. – Т. 74, № 12. – С. 2027–2030.

282. Семченко Г. Д. Золь-гель процесс в керамической технологии / Г. Д. Семченко – Харьков. – 1997. – 144 с.

283. Афонина Г. А. Влияние условий гидролиза тетраэтоксисилана на синтез форстерита / Г. А. Афонина, О. Н. Леонов, О. Н. Попова // *Стекло и керамика.* – 2008. – № 12. – С. 27–30.

284. Sugimoto T. Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method 4. Shape control / T. Sugimoto, X. P. Zhou // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2003. – Vol. 259, № 1, P. 53–61.

285. Вахула Я. І. Зміна властивостей колоїдних силікатних розчинів в процесі гелеутворення / Я. І. Вахула, В. О. Васійчук, М. Я. Мацигін // *Вопросы химии и химической технологи.* – 2007. – № 1. – С. 28–31.

286. Guotian Ye. Synthesis of $MgAl_2O_4$ Spinel Powder by Combination of Sol-Gel and Precipitation Processes / Guotian Ye, George Oprea and Tom Troczynski // J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88 (11). – P. 3241–3244.

287. Morphology investigation of yttrium aluminum garnet nano-powders prepared by a sol-gel combustion method / Kai Guo, Hao-Hong Chen, Xiangxin Guo [and other] // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 500 (1). – P. 34–38.

288. Milan Kanti Naskar. Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel Powders from Water-Based Sols / Milan Kanti Naskar, Minati Chatterjee // J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88 (1). – P. 38–44.

289. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Р. Э. Нейман, В. Н. Вережников, А. П. Кидреева и др. – М. : Высшая школа, 1972. – 176 с.

290. Index to the X-ray powder data file. – Published by the American Society for testing materials (ASTM). Philadelphia, 1965.

291. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм : справочное руководство / Миркин Л. И. – М. : (Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука»), 1976. – 328 с.

292. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков / Недома И.; [пер. с польск.]. – М. : Metallurgia, 1975. – 424 с.

293. Пластмассы. Методы испытания на растяжение : ГОСТ11262-80. – [Срок введения с 1980-12-01]. М. : Госстандарт, 1980. – 11 с.

294. Гурова Т. А. Технический контроль производства пластмасс и изделий из них / Т. А. Гурова. – М. : Высш. шк., 1991. – 255 с.

295. Винчелл А. Н. Оптические свойства искусственных минералов / А. Н. Винчелл, Г. Винчелл. – М. : Из-во «Мир». – 1966. – 525 с.

296. Kharaziha M. Synthesis and characterization of bioactive forsterite nanopowder / M. Kharaziha, M. H. Fathi // Ceram. Intern. – 2009. – Vol. 35 (6). – P. 2449–2454.

297. Платонов А. Н. Природа окраски самоцветов / А. Н. Платонов, М. Н. Таран, В. С. Балицкий – М. : Недра, 1984. – 196 с.
298. Костанян К. А. Керамические и стеклянные диэлектрики в электронной технике / К. А. Костанян, Х. О. Геворкян. – Ер. : Изд-во АН АрмССР. – 1984. – 203 с.
299. Перспективы создания новых оптически прозрачных материалов на основе оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната (обзор) / Д. О. Лемешев, Е. С. Лукин, Н. А. Макаров [и др.] // Стекло и керамика. – 2008. – № 4. – С. 25–27.
300. Synthetic spinel / L. Bozadgiev, T. Dimova, R. Pavlov [and others] // Interceram. – 2006. – Vol. 55 (3). – P. 158–161.
301. Molten salt synthesis of magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel powder / Zhang Shaowei, Jayaseelan Daniel Doni, Bhattacharya Goutam [and others] // J. Amer. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 89 (5). – P. 1724–1726.
302. New synthesis methods of $MgAl_2O_4$ spinel / C. Păcurariu, I. Lazău, Z. Ecsedi [and others] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 27 (2–3). – P. 707–710.
303. Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. / Под ред. Б. П. Никольского. – Л. : Химия, 1971. – 1168 с.
304. Андрианов Н. Т. Золь-гель метод в технологии оксидных порошков (обзор) / Н. Т. Андрианов // Стекло и керамика. – 2003, № 10. – С. 17–22.
305. Ящишин И. Н. Изменение структуры и свойств коллоидных растворов в процессе золь-гель перехода / И. Н. Ящишин, Я. И. Вахула, А. С. Романив [и др.] // ЖПХ. – 2000. – Т. 73, вып. 2. – P. 187–191.
306. Афолина Г. А. Получение порошка форстерита методами золь-гель технологии / Г. А. Афолина, В. Г. Леонов, О. Н. Попова // Стекло и керамика. – 2005. – № 8. – С. 19–23.
307. Вахула Я. И. Влияние величины рН и концентрации реагентов на гелеобразование магнийсиликатных коллоидных растворов / Я. И. Вахула, И. В. Луцюк, И. Д. Борщишин // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. Вып. 5. – С. 872–874.

308. Луцюк І. В. Термообробка гель-порошків системи $MgO-SiO_2$ / І. В. Луцюк, І. Д. Борщишин, Я. І. Вахула // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. – 2008. – № 609 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 297–300.

309. Влияние природы исходных компонентов на синтез форстерита, полученного золь-гель методом / Н. Т. Андрианов, С. С. Стрельникова, С. М. Дягилец [и др.] // Стекло и керамика. – 2002. – № 6. – С. 16–19.

310. Луцюк І. В. Термічний аналіз ксерогелів системи $MgO-SiO_2$ / І. В. Луцюк, І. Д. Борщишин, В. В. Кочубей // Зб. наук. праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного”. – Харків : Каравела. – 2008. – № 108. – С. 152–156.

311. Синтез алюмомагнезиальной шпинели цитратно-гелевым методом / И. Д. Борщишин, И. В. Луцюк, Я. И. Вахула [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – Москва : Меттекс. – 2009. – № 10. – С. 32–34.

312. TEM characterization of nanostructured $MgAl_2O_4$ synthesized by a direct conversion process from $\gamma-Al_2O_3$ / Al-Sharab Jafar F., Cosandey Frederic, Singhal Amit [and others] // J. Amer. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 89 (7). – P. 2279–2285.

313. Костанян К. А. Керамические и стеклянные диэлектрики в электронной технике / К. А. Костанян, Х. О. Геворкян. – Ер. : Изд-во АН АрмССР, 1984. – 203 с.

314. Будников П. П. Реакции в смесях твердых веществ / П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. – М. : Стройиздат, 1971. – 488 с.

315. Кристалізація ксерогелів системи $Y_2O_3-Al_2O_3$ у присутності цитратної кислоти / І. В. Луцюк, Я. І. Вахула, І. Д. Борщишин [та ін.] // Зб. наук. праць ПАТ «УкрНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2011. – №111. – С. 121–125.

316. Технологічні аспекти одержання нанодисперсних порошоків алюмоітрієвого гранату / І. В. Луцюк, І. Д. Борщишин, Л. В. Жук [та ін.] // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2012. – № 726 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 329–331.

317. Луцюк І. В. Дослідження структури модифікованих нанодисперсних золь-гель порошоків алюмоітрієвого гранату / І. В. Луцюк, І. Д. Борщисин // Зб. наук. праць ПАТ «УкрНДІ Вогнетривів ім. А. С. Бережного». – 2012. – № 112. – С. 163–168.

318. Луцюк І. В. Вплив термооброблення на кристалохімічні параметри порошоків $Y_3Al_5O_{12}$ / І. В. Луцюк, Я. І. Вахула, І. Д. Борщисин // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности : Міжнар. наук.-техн. конф. – Харків, 2013. – С. 43–44.

319. Круглицкий Н. Н. Искусственные силикаты / Н. Н. Круглицкий, Б. И. Мороз. – Киев : Наукова думка, 1986. – 238 с.

320. Шарагов В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами / В. А. Шарагов. – Кишинев : Штиинца, 1988. – 106 с.

321. Рохов Е. Д. Мир кремния / Е. Д. Рохов. – М. : Химия, 1990. – 114 с.

322. Луцюк І. В. Мінералоутворення в системі $MgO-SiO_2$ у присутності йонів фтору / Луцюк І. В., Вахула Я. І., Борщисин І. Д. // Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів : II наук.-практ. конф. – Львів, 2008. – С. 141–142.

323. Вахула Я. И. Исследование модификации структуры порошка Восточно-Европейский форстерита фтор-ионами / Я. И. Вахула, И. Д. Борщисин, И. В. Луцюк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харків : Технологічний центр. – 2010. – № 1/6 (43). – С. 56–59.

324. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов / И. И. Плюснина. – М. : Изд-во Моск. у-та. – 1967. – 190 с.

325. Preparation of YAG:Nd nano-sized powder by co-precipitation method / Xia Li, Hong Liu, Jiyang Wang [and other] // Materials Science and Engineering. – 2004. – Vol. 379. – P. 347–350.

326. Synthesis of YAG phase by a citrate-nitrate combustion technique / Sukumar Roy, Liwu Wang, Wolfgang Sigmund [and other] // Materials Letters. – 1999. – Vol. 39 (3). – P. 138–141.

327. Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах / Е. С. Макаров. – М. : Атомиздат, 1973. – 288 с.
328. Chromium-doped forsterite as a solid-state saturable absorber / M. I. Demchuk, V. P. Mikhailov, N. I. Zhavoronkov [and others] // Opt. Lett. – 1992. – Vol. 17 (13). – P. 929–930.
329. Fe₂O₃-doped forsterite ceramics as a joining partner for ZrO₂ in a laser brazing process / F. Heilmanna, G. Rixecker, F. D. Börner [and others] // J. Europ. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 29 (13). – P. 2783–2789.
330. Tijero J. M. G. Use of luminescence of Mn²⁺ and Cr³⁺ in probing the disordering process in MgAl₂O₄ spinels / J. M. G. Tijero, A. Ibarra. – J. Physics and Chemistry of Solids. – 1993. – Vol. 54 (2). – P. 203–207.
331. Dickson B. L. Mössbauer hyperfine spectra of dilute Fe³⁺ in synthetic MgAl₂O₄ spinel / B. L. Dickson, K. K. P. Srivastava. – J. of Physics and Chemistry of Solids. – 1976. – Vol. 37 (5). – P. 447–450.
332. Synthesis and characterization of Cr³⁺, Y³⁺ and Zr⁴⁺ activated forsterite nanoceramics / I. Karbovnyk, I. Borshchyshyn, Ya. Vakhula [and others] // Sensor electronics microsystem technologies : 4-th International Scientific and Technical Conference. – Odessa, 2010. – P. 263.
333. Вахула Я. І. Легування керамічного порошку системи MgO-Al₂O₃ йонами Cr³⁺ і Zr⁴⁺ / Я. І. Вахула, І. Д. Борщисин, І. В. Луцюк // Фізико-хімічні проблеми в технології неметалічних і силікатних матеріалів : Міжнар. наук.-техн. конф. – Харків, 2010. – С. 33–34.
334. Луцюк І. В. Синтез порошку для алюмоітрієвої кераміки / І. В. Луцюк, І. Д. Борщисин // Технологія і застосування огнеупорів і технічної кераміки в промисловості : Міжнар. наук.-техн. конф. – Харків, 2012. – С. 43–44.
335. Chromium-Doped Forsterite Nanoparticle Synthesis by Flame Spray Pyrolysis / Takao Tani, Shu Saeki, Takenobu Suzuki [and others] // J. Amer. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 90 (3). – P. 805–808.

336. Crystallization of Precursors to Forsterite and Chromium-Doped Forsterite / Dong Gon Park, M. Hogan E. Martin, Christopher K. Ober [and others] // J. Amer. Ceram. Soc. – 1994. – Vol. 77 (1). – P. 33–40.

337. Sol-gel synthesis of chromium-doped forsterite / Dong Gon Park, James M. Burlitch, Roland F. Geray [and others] // Chem. Mater. – 1993. – Vol. 5 (4). – P. 518–524.

338. Molten-Salt Synthesis and Characterization of Nickel-Doped Forsterite Nanocrystals / Hong-Tao Sun, Minoru Fujii, Noriko Nitta [and others] // J. Amer. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92 (4). – P. 962 – 966.

339. Yang H. Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} -or Tb^{3+} -doped Mg_2SiO_4 nanoparticles prepared by a combined novel approach / H. Yang, J. Shi, K. W. Cheah // J. Luminesc. – 2006. – Vol. 118 (2). – P. 257–264.

340. Уэллс А. Структурная неорганическая химия : [в 3-ох т.] / А. Уэллс. – М. : Мир, Т. 3. – 1988. – 564 с.

341. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / Г. Кребс. – М. : Мир, 1971. – 304 с.

342. Луцюк І. В. Підвищення ефективності керамічних оксидних порошків шляхом модифікування / І. В. Луцюк, Я. І. Вахула // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів : Міжнар. наук.-техн. конф. – Дніпропетровськ, 2013. – С. 29.

343. Вахула Я. И. Керамические оксидные порошки. Синтез и основы их модифицирования / Я. И. Вахула, И. В. Луцюк, И. Д. Борщишин [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – М. : Меттекс. – 2013. № 7–8. – С. 37–42.

344. Стрелов К. К. Кристаллохимия силикатов и тугоплавких оксидов : учеб. пособ. / К. К. Стрелов, А. В. Иванова. – Свердловск : изд-во УПИ им. С.М. Кирова, 1984. – 88 с.

345. Луцюк І. В. Алюмомагnezіальна нанодисперсна шпінель, легована йонами хрому (III) / І. В. Луцюк, І. Д. Борщишин // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. – 2010. – № 667 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 334–337.

346. Вахула Я. І. Легування керамічного порошку системи $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ йонами Cr^{3+} / Я. І. Вахула, І. Д. Борщишин, І. В. Луцюк // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2010. – №110. – С. 97–101.

347. Knauth P. Ionic and electronic conduction in nanostructured solids: Concepts and concerns, consensus and controversies / P. Knauth // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177 (26–32). – P. 2495–2502.

348. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallogr. – 1974. – Vol. A32. – P. 751–767.

349. Дуда Р. Распознавание образов и анализ сцен / Р. Дуда, П. Харт. – М. : Мир. – 1976. – 511 с.

350. Кульков С. Н. Фрактальная размерность поверхностей пористых керамических материалов / С. Н. Кульков, Я. Томаш, С. П. Буюкова. // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, Вып. 2. – С. 51–55.

351. Прэтт У. Цифровая обработка изображений / У. Прэтт. – М. : Мир. – 1982. – 790 с.

352. Ярославский Л. П. Введение в цифровую обработку изображений / Л. П. Ярославский. – М. : Сов. радио. – 1979. – 312 с.

353. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт – М. : (Институт компьютерных исследований). – 2002. – 656 с.

354. Луцюк І. В. Гелеутворення в магнійсилікатних колоїдних розчинах / І. В. Луцюк, І. Д. Борщишин // Хімія і сучасні технології : Міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 158.

355. Луцюк І. В. Аналіз процесів у водних розчинах магнійсилікатної системи / Луцюк І. В., Вахула Я. І., Борщишин І. Д. // Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів : І наук.-практ. конф. – Львів, 2007. – С. 9.

356. Луцюк І. В. Синтез форстеритового порошку на основі солей магнію / І. В. Луцюк, І. Д. Борщишин // І Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – Київ, 2008. – С. 58.

357. Борщишин І. Д. Кристалізація гель-порошків форстеритового складу з додатком іонів Cr^{3+} / І. Д. Борщишин, І. В. Луцюк // Сучасні технології важкотопких неметалевих і силікатних матеріалів : І Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. – Харків, 2009. – С. 5.

358. Vakhula Ya. Ultrafine alloyed forsterite powders obtained by sol-gel method / Ya. Vakhula, I. Borshchyshyn, I. Lutsyuk // Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application : International Scientific Workshop. – Lviv, 2009. – P. 50.

359. Структурні перетворення порошку форстериту в присутності іонів Cr^{3+} / І. Д. Борщишин, І. В. Луцюк, В. В. Кочубей [та ін.] // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. – 2009. – № 644 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 251–254.

360. Structural and electrical properties of rare earth ion doped forsterite nanoceramics / I. Karbovnyk, I. Borshchyshyn, Ya. Vakhula [and others] // The Second International Conference on RARE EARTH MATERIALS Advances in Synthesis, Studies and Applications. – Wroclaw, Poland, 2011. – P.18.

361. Термічний аналіз ксерогелів системи $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / І. В. Луцюк, І. Д. Борщишин, Л. В. Жук [та ін.] // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів : Тез. доп. Української наук.-техн. конф. з міжнародною участю. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 39.

362. Characterization of the Ion-Doped Mg_2SiO_4 Nanoceramics / I. Karbovnyk, I. Borshchyshyn, Ya. Vakhula [et al] // The XVIIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, 2012 : Book of abstracts. – P. 81.

363. Обработка поверхности и надежность материалов / [Парриш П., Херглотц Х., Хадсон Дж. и др.] ; пер. с англ. / под ред. Дж. Бурке, Ф. Вайса. – М. : Мир, 1985. – 192 с.

364. Горощенко Я. Г. Химия титана / Я. Г. Горощенко. – К. : Наук. думка, 1970, 1972. – ч. 2. – 700 с.

365. Филд Р. Органическая химия титана / Р. Филд, П. Коув. – М. : Мир, 1969. – 264 с.

366. Харвуд Дж. Промышленное применение металлоорганических соединений / Дж. Харвуд. – Л. : Химия, 1970. – 352 с.

367. Несмеянов А. П. Изучение гидролиза и поликонденсации этилортотитаната / А. П. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Э. Х. Фрейдлина // Докл. АН СССР. – 1952. – 85, № 3. – С. 571–73.

368. Bistan E. Sledovanie hycrolyzy a kondensacic esterov kiselyny ortotitanicity / E. Bistan, J. Gomory // Chem. Z vesty. – 1956. – № 10. – P. 91–95.

369. Yang G., Mei S., Ferreira J. M. Hydrothermal synthesis of well-dispersed TiO₂ nano-crystals // J. Mater. Res. – 2002. – Vol. 17, № 9. – P. 2567–2575.

370. Вахула Я. І. Склоутворення в системах Na₂O–TiO₂–SiO₂ та Na₂O–B₂O₃–TiO₂–SiO₂ на основі колоїдних розчинів / Я. І. Вахула, М. Я. Мацигін // Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. – № 25. – С. 164–169.

371. Кузнецова М. Я. Склокерамічні титаносилікатні покриття для регенерації емальованих сталевих поверхонь : дис. ... кандидата техн. наук : 05.17.11 / Марта Ярославівна Кузнецова. – Львів, 2010. – 154 с.

372. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ with high photoactivity and large specific surface area by sol-gel method / Liqun Mao, Qinglin Li, Hongxin Dang, Zhijun Zhang. // Mater. Res. Bull. – 2005. – Vol. 40, № 2. – P. 201–208.

373. Ходаковская Р. Я. Химия титаносодержащих стекол и ситалов / Р. Я. Ходаковская. – М. : Химия, 1978. – 288 с.

374. Бусев А. И. Аналитическая химия серы. Серия: Аналитическая химия / А. И. Бусев, Л. Н. Симонова. – Москва : Наука, 1975. – 272 с.

375. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – Москва : Академкнига. – 309 с.

376. Пул. Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс ; пер. с англ. Ю. И. Головина. – М. : Техносфера, 2004. – 308 с.

377. Sugimoto T. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 1. Solution chemistry of Ti(OH)_n(4-n) + complex / T. Sugimoto, X. P. Zhou, A. Muramatsu // J. Colloid Interf. Sci. – 2002. – Vol. 252, No. 2. – P. 339–346.

378. Sugimoto T. Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method 2. Adsorption of OH^- Ions to $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel and TiO_2 particles / T. Sugimoto, X. P. Zhou // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2002. – Vol. 252, No. 2. – P. 339–346.

379. Ho W. Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO_2 with visible light photocatalytic activity / W. Ho, J. C. Yu, S. Lee // *J. Solid State Chemistry.* – 2006. – Vol. 179. – P. 1171–1176.

380. Preparation and characterization of visible-light-driven carbon-sulfur-codoped TiO_2 photocatalysts / H. Sun, Y. Bai, Y. Cheng [and others] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 45. – P. 4971–4976.

381. Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst / Y. Li, D-S. Hwang, N. H. Lee [and others] // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 404. – P. 25–29.

382. Влияние хемосорбции ПАВ на механизм кристаллохимических реакций в системе $\text{TiO}_2 \times \text{NH}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ / В. М. Погибко, Л. Г. Гусакова, Н. А. Спиридонов [и др.] // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія : Хімія і хімічна технологія.* – 2008. – Т. 134, № 10. – С. 92–96.

383. Бесага Х. С. Особливості технології порошків S- TiO_2 для фотокаталізу / Х. С. Бесага, І. В. Луцюк, Я. І. Вахула // *Вісник НУ “Львівська політехніка.* – 2015. – № 812 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 106–110.

384. Structural investigation of titanium (IV) oxide doped with sulfur powder / Ya. Vahula, K. Besaha, I. Lutsyuk [and others] // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2011. – Vol. 5, No 3. – P. 255–258.

385. Vahula Ya. Surface modification of titanium (IV) oxide sol-gel powders by sulfur / Ya. Vahula, K. Besaha, I. Lutsyuk // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2012. – Vol. 6, No. 4. – P.431–434.

386. Цыганенко А. А. Влияние кристаллической структуры окислов на ИК-спектры поверхностных OH -групп / А. А. Цыганенко, В. Н. Филимонов // *Успехи фотоники.* – Л. : Изд-во ЛГУ, 1974. – № 4. – С. 51–74.

387. Литлл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литлл. – М. : Мир, 1969. – 514 с.

388. Давыдов А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов / А. А. Давыдов. – Новосибирск : Наука, 1984. – 245 с.

389. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото ; пер. с англ. Л. В. Христенко. – Москва : Мир, 1991. – 345 с.

390. Безродна Т. В. Спектроскопічні дослідження особливостей структури та міжмолекулярних взаємодій в гетерогенних наносистемах на основі діоксиду титану : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук : спец. 01.04.05 «Оптика, лазерна фізика» / Т. В. Безродна. – Київ, 2003. – 20 с.

391. Синтез и фотокаталитические свойства нанодисперсного оксида титана, допированого серой / К. С. Бесага, В. Ю. Кунько, Я. И. Вахула [и др.] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – № 6/5 (48). – С. 49–51.

392. Мануйлов Є. В. Плівкові фотокаталізатори на основі діоксиду титану, легованого наночастинками благородних металів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 01.04.18 «Фізика і хімія поверхні» / Є. В. Мануйлов. – Київ, 2010. – 20 с.

393. Фотокаталітичне перетворення етанолу за участю нанокристалічного TiO_2 , допованого сіркою / Х. С. Бесага, Я. І. Вахула, І. В. Луцюк [та ін.] // Нанопотоника-2011 : Междунар. симпозиум. – Кацивели (Крым) Украина, 2011. – С. 37–38.

394. Бесага К. С. Твердофазовый синтез нанопорошка оксида титана, допированого серой / К. С. Бесага, И. В. Луцюк, Я. И. Вахула // Химическая технология. – 2011. – № 2. – С. 80–83.

395. Інтеркаляція літію в титану (IV) оксид, допований сульфуром / Х. С. Бесага, Р. В. Ільницький, Я. І. Вахула [та ін.] // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія : Хімія. – 2011. – Вип. XII. – С. 39–43.

396. Иванчев С. С. Полимеризационное наполнение методом радикальной полимеризации как способ получения композиционных материалов // С. С. Иванчев, А. В. Дмитренко // Успехи химии. – 1982. – Т. 51, № 7. – С. 1178–1200.

397. Дмитренко А. В. Серушкин М. И., Меш А. М. и др. // Высокомолекулярные соединения : Серия А. – 1992. – Т. 34. – № 4. – С. 60.

398. Луцюк І. В. Аналіз осаджених продуктів з розчину рідкого скла різного силікатного модуля / І. В. Луцюк // Физико-химические проблемы в технологии неметаллических и силикатных материалов : Міжнар. наук.-техн. конф. – Харків, 2010. – С. 161–162.

399. Луцюк І. В. Аналіз осаджених продуктів, отриманих додаванням до розчину рідкого скла магнію хлориду / І. В. Луцюк // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 6. – С. 128–130.

400. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов / Г. В. Куколев. – М. : Высш. школа, 1966. – 464 с.

401. Луцюк І. В. Якісна оцінка технології порошоків магній гідросилікату / І. В. Луцюк, О. Д. Вайсович // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Харків, 2011. – С. 29–30.

402. Луцюк І. В. Технологічні особливості одержання високодисперсних порошоків магнію гідросилікату / І. В. Луцюк, Я. І. Вахула // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2011. – № 700 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 318–321.

403. Миронюк Я. В. Дослідження міжфазної взаємодії між полімером та поверхнею наповнювачів / Я. В. Миронюк, Л. В. Цуманчук, О. В. Миронюк // Збірка тез доповідей XI Всеукр. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – Київ, 2010 – С. 201.

404. Ганчо А .В. Закономірності одержання полівініпіролідон-силікатних матеріалів з водних розчинів / А .В. Ганчо, В. Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка. – 2010. – № 667 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 448–451.

405. Патент 23467/11 Україна, МПК C08K 3/34 C01B 33/12 C01B 33/142 Спосіб одержання осаджених силікатів / В. Є. Левицький, А. В. Ганчо, О. В. Суберляк; заявник і власник патенту НУ «Львівська політехніка» – №a201009105; Заявл. 20.07.2010; Опубл. 25.11.2010. – Бюл. № 22.

406. Левицький В. Є. Особливості одержання полівінілпіролідон-силікатного модифікатора та його вплив на технологічні та експлуатаційні властивості поліпропілену / В. Є. Левицький, А. В. Ганчо, О. В. Суберляк // Хімічна Промисловість України. – 2011. – С. 59–63.

407. Ганчо А. В. Фізико-хімічні закономірності формування полівінілпіролідон-силікатних наноконпозиційних матеріалів / А. В. Ганчо, В. Є. Левицький, О. В. Суберляк // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 6. – С.55–60.

408. Левицький В. Є. Особливості одержання полівінілпіролідон-силікатного модифікатора та його вплив на технологічні та експлуатаційні властивості поліпропілену / В. Є. Левицький, А. В. Ганчо // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 5(106). – С. 68–72.

409. Ганчо А. В. Вплив природи функційноактивних полімерів на процес золь-гель переходу водорозчинних силікатів / А. В. Ганчо, А. С. Масюк, В. Є. Левицький // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2011. – № 700 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 418–422.

410. Lutsyuk I. Adsorptive Modification of High-Dispersed Magnesium Hydrosilicate / I. Lutsyuk, Ya. Vakhula, V. Levytskyi [and other] // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, No. 3. – P.261–264.

411. Луцюк І. В. Аналіз процесу термообробки порошків магнію гідросилікату, модифікованих полівінілпіролідом / І. В. Луцюк, Я. І. Вахула // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 5. – С. 168–170.

412. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов / А. И. Болдырев. – Москва : Недра, 1976. – 195 с.

413. Електрохімічна інтеркаляція іонами літію синтетичного силікату магнію / І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин, Б. К. Остафійчук [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 3. – С. 434–441.

414. Спектральный анализ чистых веществ / [Г. И. Беков, А. А. Бойцов, М. А. Большов и др.]; под ред. Х. И. Зильберштейна. – Санкт-Петербург : Химия, 1994. – 336 с.

415. Преч Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – Москва : Мир, 2006. – 438 с.

416. Физика композиционных материалов: в 2 т. / [Трофимов Н. Н., Канович М. З., Карташов Э. М. и др.]; под ред. Н. Н. Трофимова. Москва : Мир, 2005. – Т.1. – 456 с.; Т.1. – 344 с.

417. Уайт Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж. Л. Уайт, Д. Д. Чой; [пер. с англ. яз. под ред. Е. С. Цобкалло]. – Санкт-Петербург : Профессия, 2006. – 256 с.

418. Rabiej M. Analiza rentgenowskich krywych dyfrakcyjnych polymerów za pomoca programu komputerowego WAXSFIT / M. Rabiej, S. Rabiej. – Bielsko-Biała. – Warszawa, 2006. – 133 p.

419. Koszkuł J. Materiały Polimerowe / J. Koszkuł. – Cręstochowa : CRTM, 1999. – 174 s.

420. Луцюк І. В. Вплив високодисперсного порошку магнію гідросилікату на деформаційні властивості поліпропілену / І. В. Луцюк, В. Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2013. – № 761 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 322–325.

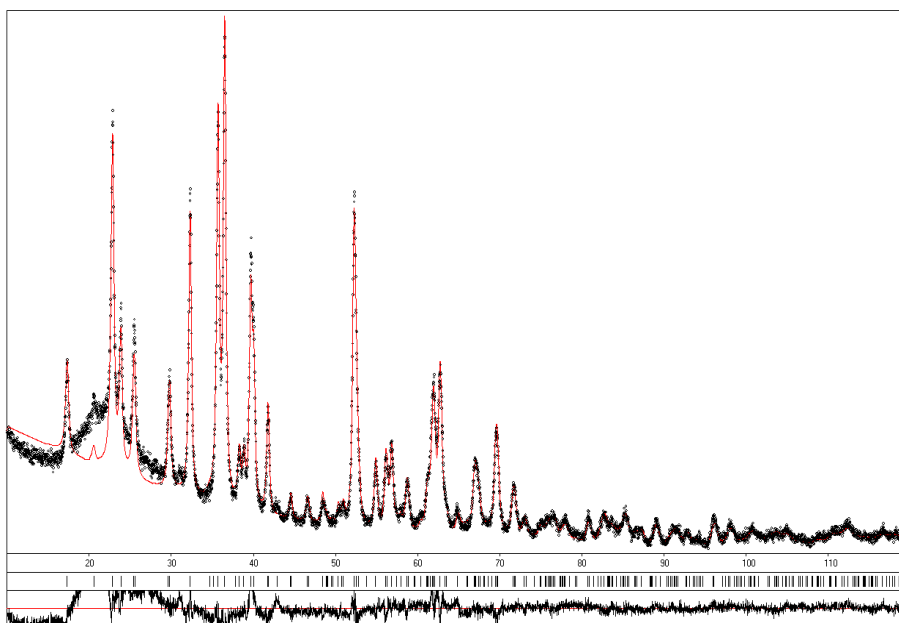
421. Луцюк І. В. Вплив магнію гідросилікату на надмолекулярну структуру поліпропілену / І. В. Луцюк, В. Є. Левицький, Я. І. Вахула // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2014. – № 787 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 79–84.

422. Луцюк І. В. Особливості порової структури модифікованого магнію гідросилікату / І. В. Луцюк // Технология и применение огнеупоров и технической

керамики в промышленности : Міжнар. наук.-техн. конф. – Харків, 2015. – С. 68–69.

ДОДАТКИ

Додаток А
Рентгеноструктурний аналіз синтезованих порошків
А.1. Зразок порошку форстериту Φ -21



Crystallographic data for Mg_2SiO_4 (Φ -21)
 Space group: $Pbnm$

a (Å): 4.7569(4)

b: 10.2175(9)

c: 5.9886(5)

Cell volume (Å³): 291.07(8)

F(000) (electrons): 280

Number of atoms in cell: 28.0

Calculated density (g/cm³): 3.2108(8)

Absorption coefficient (1/cm): 98.46

Radiation and wavelength: Cu 1.54185

Diffractometer: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 6

Number of free parameters: 19

Two-theta and $\sin T/l$ (max): 119.51; 0.560

R(intensity), R(profile): 0.1414; 0.1904

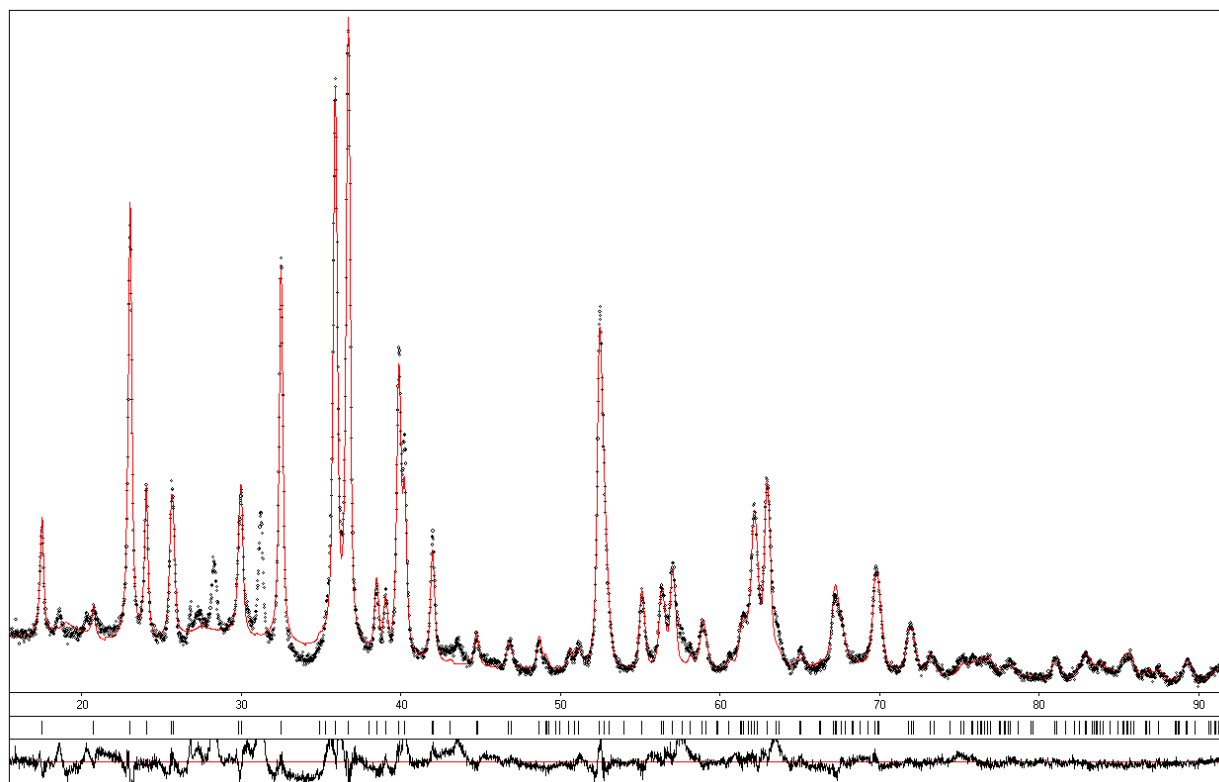
Scale factor: 0.34338(4)

Contents:	Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
	Mg	8.00	28.57	34.55
	Si	4.00	14.29	19.96
	O	16.00	57.14	45.48

Atomic parameters for Mg_2SiO_4 (Φ -21)

Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Mg1	0	0	0	1.08(9)	4
Mg2	0.9946(9)	0.2770(3)	1/4	0.75(8)	4
Si1	0.4244(6)	0.0935(3)	1/4	0.57(5)	4
O1	0.7650(12)	0.0945(7)	1/4	0.8(2)	4
O2	0.2173(13)	0.4473(8)	1/4	0.1(2)	4
O3	0.2785(9)	0.1614(5)	0.0435(7)	-0.17(10)	8

A.2. Зразок порошку форстериту Mg_2SiO_4 , модифікованого Cr^{3+} (Ф-18)



Space group: $P b n m$

a (Å): 4.7508(4)

b: 10.2040(8)

c: 5.9809(4)

Cell volume (Å³): 289.93(7)

F(000) (electrons): 282

Number of atoms in cell: 28.0

Calculated density (g/cm³): 3.2436(7)

Absorption coefficient (1/cm): 108.09

Radiation and wavelength: Cu 1.54185

Diffractometer: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 6

Number of free parameters: 19

Two-theta and $\sin T/\lambda$ (max): 120.02; 0.562

R(intensity), R(profile): 0.1098; 0.1692

Scale factor: 0.4125(1)

Contents: Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
Mg	7.87	28.11	33.79
Si	4.00	14.29	19.84
O	16.00	57.14	45.20
Cr^{3+}	0.13	0.46	1.18

Atomic parameters for Mg_2SiO_4 (Ф-18)

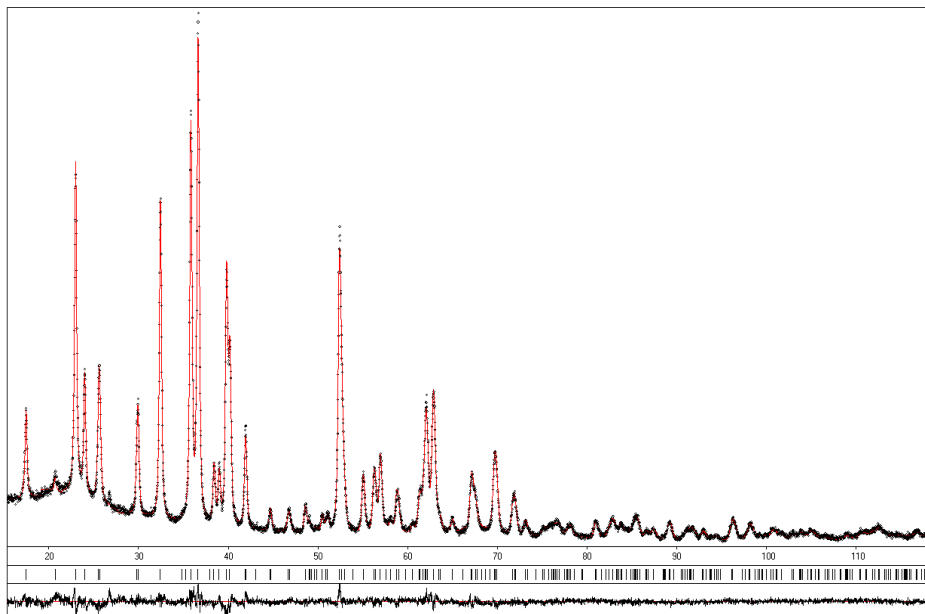
Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Mg1	0	0	0	1.09(9)	4
Mg2	0.9978(9)	0.2762(3)	1/4	0.69(11)	4
Si1	0.4277(7)	0.0906(3)	1/4	0.52(5)	4
O1	0.7574(13)	0.1004(7)	1/4	0.5(2)	4

O2	0.2203(13)	0.4489(8)	1/4	0.3(2)	4
O3	0.2803(9)	0.1637(6)	0.0335(8)	0.23(12)	8

** Occupations

Mg2 0.97(1) Mg²⁺ + 0.03(1) Cr⁺³

А.3. Зразок порошку форстериту, модифікованого Y³⁺ (Ф-19)



Уточнені значення параметрів та об'єму елементарної комірки добре узгоджуються із літературними даними для Mg₂SiO₄.
Уточнення позицій атомів Mg/Y показує, що можливе незначне входження Y в структуру форстериту, що відповідає формулі Mg_{1.99}Y_{0.01}SiO_{4+x}

Crystallographic data for Mg₂SiO₄ (Ф-19)

Space group: P b n m

a (Å): 4.7517(2)

b: 10.2099(4)

c: 5.9849(2)

Cell volume (Å³): 290.35(3)

F(000) (electrons): 281

Number of atoms in cell: 28.0

Calculated density (g/cm³): 3.2325(4)

Absorption coefficient (1/cm): 101.06

Radiation and wavelength: Cu 1.54185

Diffraction: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 6

Number of free parameters: 19

Two-theta and sinT/l (max): 119.43; 0.560

R(intensity), R(profile): 0.0617; 0.0892

Scale factor: 0.40064(4)

Contents: Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
Mg ⁺²	7.96	28.44	34.24
Si ⁺⁴	4.00	14.29	19.88
O ⁻²	16.00	57.14	45.29
Y ⁺³	0.04	0.13	0.59

Atomic parameters for Mg₂SiO₄ (Ф-19)

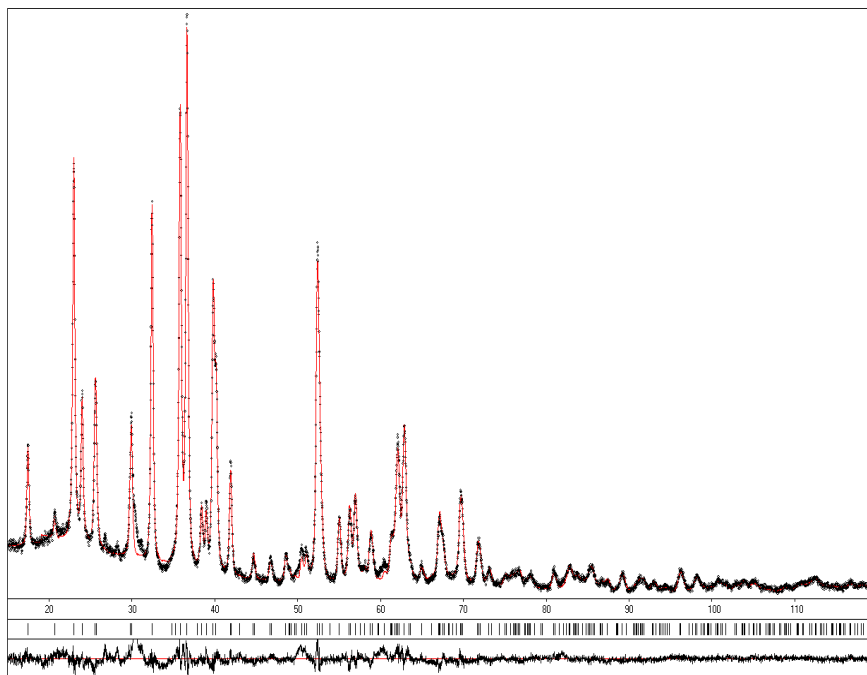
Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Mg1	0	0	0	1.14(4)	4
Mg2	0.9919(4)	0.2776(2)	1/4	0.87(4)	4

Si1	0.4257(3)	0.0931(2)	1/4	0.77(3)	4
O1	0.7620(6)	0.0941(3)	1/4	1.03(9)	4
O2	0.2208(7)	0.4487(4)	1/4	1.31(9)	4
O3	0.2771(4)	0.1633(3)	0.0367(4)	0.61(6)	8

** Occupations

Mg2 0.991(1) Mg⁺² + 0.009(1) Y⁺³

A.4. Зразок порошку форстериту, модифікованого Zr^{4+} (Ф-20)



Уточнення позицій атомів Mg/Zr показує, що Zr частково входить в структуру форстериту в позицію Mg2, що відповідає формулі $Mg_{1.96}Zr_{0.04}SiO_{4+x}$.

Crystallographic data for Mg_2SiO_4 (Ф-20)

Space group: P b n m

a (Å): 4.7550(2)

b: 10.2146(5)

c: 5.9847(3)

Cell volume (Å³): 290.68(4)

F(000) (electrons): 284

Number of atoms in cell: 28.0

Calculated density (g/cm³): 3.2743(5)

Absorption coefficient (1/cm): 109.31

Radiation and wavelength: Cu 1.54185

Diffractometer: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 6

Number of free parameters: 19

Two-theta and sinT/l (max): 119.43; 0.560

R(intensity), R(profile): 0.0778; 0.1101

Scale factor: 0.38717(5)

Contents:	Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
	Mg ⁺²	7.84	28.02	33.27
	Si ⁺⁴	4.00	14.29	19.60
	O ⁻²	16.00	57.14	44.66
	Zr ⁺⁴	0.16	0.55	2.47

Atomic parameters for Mg_2SiO_4 (Ф-20)

Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Mg1	0	0	0	1.32(6)	4
Mg2	0.9943(6)	0.2767(2)	1/4	1.03(5)	4

Si1	0.4268(4)	0.0938(2)	1/4	0.80(4)	4
O1	0.7581(7)	0.0946(4)	1/4	0.42(11)	4
O2	0.2146(8)	0.4495(5)	1/4	0.89(11)	4
O3	0.2800(5)	0.1613(3)	0.0418(5)	0.35(7)	8

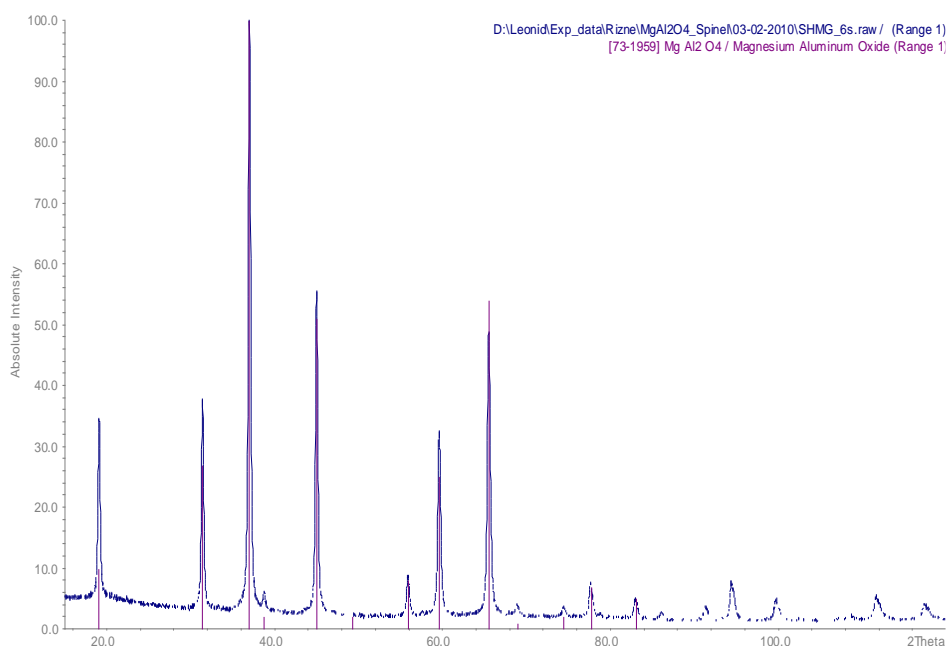
** Occupations

Mg2 0.961(3) Mg⁺² + 0.039(3) Zr⁺⁴.

А.5. Зразок порошку шпінелі (Ш-06)

Основна фаза; шпінель MgAl_2O_4

Корунд Al_2O_3 (PDF 10-173) – 1-2 %



Crystallographic data for MgAl_2O_4

Space group: $Fd\bar{3}m$

a (Å): 8.0630(1)

Cell volume (Å^3): 524.19(3)

$F(000)$ (electrons): 560.

Number of atoms in cell: 56.0

Calculated density (g/cm^3): 3.6052(2)

Absorption coefficient ($1/\text{cm}$): 116.28

Radiation and wavelength: X-ray 1.54185

Diffractometer: Powder

Mode of refinement: Full profile

Two-theta and $\sin T/l$ (max): 131.56; 0.591

$R(\text{intensity})$, $R(\text{profile})$: 0.0390; 0.0813

Scale factor: 0.18029(0)

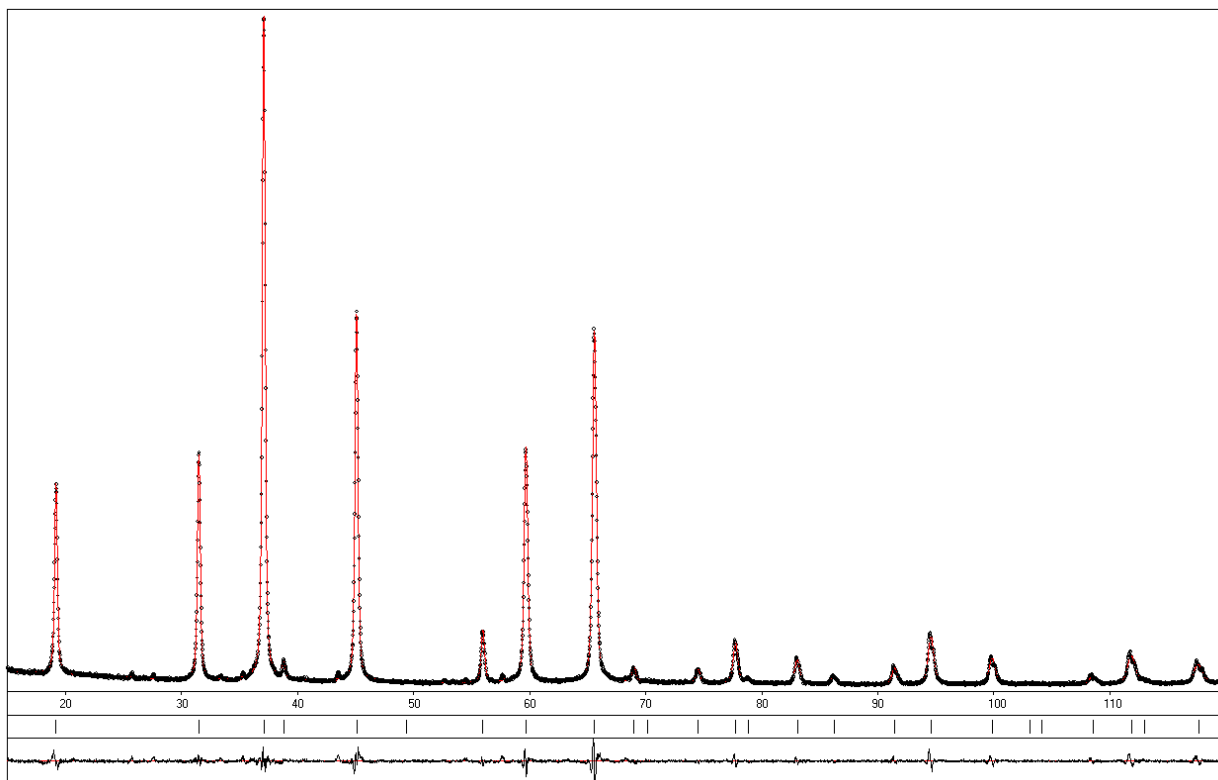
Contents:	Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
	Al^{+3}	16.00	28.57	37.93
	Mg^{+2}	8.00	14.29	17.09
	O^{-2}	32.00	57.14	44.98

Atomic parameters for MgAl_2O_4

Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Mg1	1/8	1/8	1/8	1.26(3)	8
Al2	1/2	1/2	1/2	1.41(2)	16
O1	0.26120(7)	x	x	1.75(3)	32

А.6. Зразок порошку шпінелі Ф-07, модифікованої Cr³⁺

Шпінель MgAl₂O₄ – основна фаза.



Хром, можливо, частково входить у обидві позиції, про що свідчать кращі фактори розбіжності.

Without Cr in the structure

Crystallographic data for MgAl₂O₄ (Ф-07)

Space group: F d 3 m z

a (Å): 8.0640(1)

Cell volume (Å³): 524.38(2)

F(000) (electrons): 560.

Number of atoms in cell: 56.0

Calculated density (g/cm³): 3.6039(2)

Absorption coefficient (1/cm): 116.24

Radiation and wavelength: X-ray 1.54185

Diffractometer: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 3

Number of free parameters: 5

Two-theta and sinT/l (max): 139.00; 0.607

R(intensity), R(profile): 0.0320; 0.0737

Scale factor: 0.18763(0)

Contents:	Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
	Al ⁺³	16.00	28.57	37.93
	Mg ⁺²	8.00	14.29	17.09
	O ⁻²	32.00	57.14	44.98

Atomic parameters for MgAl₂O₄ (Ш-07)

Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Mg1	1/8	1/8	1/8	0.75(2)	8

Al2	1/2	1/2	1/2	0.96(2)	16
O1	0.26077(7)	x	x	1.37(3)	32

Cr in Mg sites onlyCrystallographic data for MgAl₂O₄ (III-07)

Space group: F d 3 m z

a (Å): 8.0640(1)

Cell volume (Å³): 524.38(2)

F(000) (electrons): 562.

Number of atoms in cell: 56.0

Calculated density (g/cm³): 3.6153(2)

Absorption coefficient (1/cm): 121.77

Radiation and wavelength: X-ray 1.54185

Diffractometer: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 3

Number of free parameters: 5

Two-theta and sinT/l (max): 139.00; 0.607

R(intensity), R(profile): 0.0313; 0.0728

Scale factor: 0.18850(0)

Contents:	Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
	Al ⁺³	16.00	28.57	37.81
	Mg ⁺²	7.87	14.05	16.76
	O ⁻²	32.00	57.14	44.84
	Cr ⁺³	0.13	0.23	0.59

Atomic parameters for MgAl₂O₄ (III-07)

Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Mg1	1/8	1/8	1/8	0.82(2)	8
Al2	1/2	1/2	1/2	0.93(2)	16
O1	0.26106(7)	x	x	1.29(3)	32

** Occupations

Mg1 0.984(3) Mg⁺² + 0.016(3) Cr⁺³**Cr in Al sites only**Crystallographic data for MgAl₂O₄, (III-07)

Space group: F d 3 m z

a (Å): 8.0640(1)

Cell volume (Å³): 524.38(2)

F(000) (electrons): 562

Number of atoms in cell: 56.0

Calculated density (g/cm³): 3.6182(2)

Absorption coefficient (1/cm): 123.73

Radiation and wavelength: X-ray 1.54185

Diffractometer: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 3

Number of free parameters: 5

Two-theta and sinT/l (max): 139.00; 0.607

R(intensity), R(profile): 0.0319; 0.0740

Scale factor: 0.18891(0)

Contents:Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
Al ⁺³	15.82	28.25	37.35
Mg ⁺²	8.00	14.29	17.02
O ⁻²	32.00	57.14	44.81
Cr ⁺³	0.18	0.32	0.82

Atomic parameters for MgAl₂O₄ (III-07)

Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Mg1	1/8	1/8	1/8	0.70(2)	8
Al2	1/2	1/2	1/2	0.98(2)	16
O1	0.26063(7)	x	x	1.31(3)	32

** Occupations

Al2 0.989(4) Al⁺³ + 0.011(4) Cr⁺³

Cr both in Mg and Al sites

Crystallographic data for MgAl₂O₄ (III-07)

Space group: F d 3 m z

a (Å): 8.0639(1)

Cell volume (Å³): 524.37(2)

F(000) (electrons): 570

Number of atoms in cell: 56.0

Calculated density (g/cm³): 3.6774(2)

Absorption coefficient (1/cm): 153.51

Radiation and wavelength: X-ray 1.54185

Diffraction: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 3

Number of free parameters: 5

Two-theta and sinT/l (max): 139.00; 0.607

R(intensity), R(profile): 0.0304; 0.0724

Scale factor: 0.19378(1)

Contents: Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
Al ⁺³	15.45	27.59	35.90
Mg ⁺²	7.66	13.68	16.03
O ⁻²	32.00	57.14	44.09
Cr ⁺³	0.89	1.59	3.99

Atomic parameters for MgAl₂O₄ (III-07)

Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Mg1	1/8	1/8	1/8	0.79(3)	8
Al2	1/2	1/2	1/2	0.94(2)	16
O1	0.26114(9)	x	x	1.01(5)	32

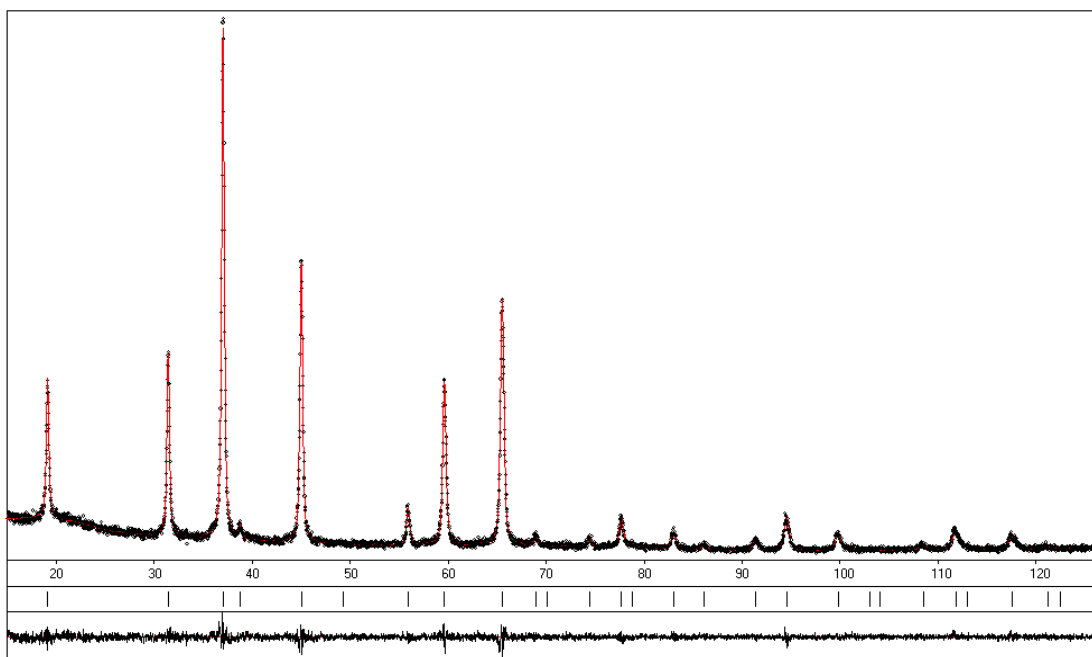
** Occupations

Mg1 0.957(5) Mg⁺² + 0.043(5) Cr⁺³

Al2 0.966(5) Al⁺³ + 0.034(5) Cr⁺³

A.7. Зразок порошку шпінелі Ф-08, модифікованої Zr^{4+}

Однофазний зразок шпінелі, слідів інших кристалічних фаз не виявлено.



Refined without Zr:

Crystallographic data for $MgAl_2O_4$

Space group: $Fd\bar{3}m$

a (Å): 8.0628(3)

Cell volume (Å³): 524.16(5)

$F(000)$ (electrons): 560

Number of atoms in cell: 56.0

Calculated density (g/cm³): 3.6054(3)

Absorption coefficient (1/cm): 116.29

Radiation and wavelength: X-ray 1.54185

Diffractometer: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 3

Number of free parameters: 5

Two-theta and $\sin T/l$ (max): 139.01; 0.608

$R(\text{intensity})$, $R(\text{profile})$: 0.0524; 0.1377

Scale factor: 0.17509(0)

Contents:	Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
	Al^{+3}	16.00	28.57	37.93
	Mg^{+2}	8.00	14.29	17.09
	O^{-2}	32.00	57.14	44.98

Atomic parameters for $MgAl_2O_4$

Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Mg1	1/8	1/8	1/8	1.36(3)E	8
Al2	1/2	1/2	1/2	1.32(2)E	16
O1	0.2600(2)	x	x	2.00(4)E	32

* $B(\text{eq}) = 1/3[B_{11} a^2 a^2 + 2B_{23} b^* c^* b c \cos(\alpha)]$

Anisotropic parameters for $MgAl_2O_4$

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Mg1	1.36(5)	B11	B11	0	0	0
Al2	1.32(3)	B11	B11	-0.01(5)	B12	B12
O1	2.00(7)	B11	B11	0.43(7)	B12	B12

$$\bullet T = \exp[-1/4(B11 a^2 h^2 + 2B23 b^* c^* k l)]$$

Refinement with Zr in Mg sites led to the formula **Mg_{0.98}Zr_{0.02}Al₂O₄**

Crystallographic data for **MgAl₂O₄**

Space group: F d 3 m z

a (Å): 8.0628(3)

Cell volume (Å³): 524.15(5)

F(000) (electrons): 565.

Number of atoms in cell: 56.0

Calculated density (g/cm³): 3.6422(4)

Absorption coefficient (1/cm): 123.48

Radiation and wavelength: X-ray 1.54185

Diffraction: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 3

Number of free parameters: 7

Two-theta and sinT/l (max): 139.01; 0.608

R(intensity), R(profile): 0.0507; 0.1374

Scale factor: 0.17744(0)

Contents: Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
Al ⁺³	16.00	28.57	37.54
Mg ⁺²	7.83	13.98	16.55
O ⁻²	32.00	57.14	44.53
Zr ⁺⁴	0.17	0.31	1.38

Atomic parameters for **MgAl₂O₄**

Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Mg1	1/8	1/8	1/8	1.57(3)E	8
Al2	1/2	1/2	1/2	1.29(2)E	16
O1	0.2611(2)	x	x	1.72(4)E	32

$$* B(\text{eq}) = 1/3[B11 a^2 a^2 + 2B23 b^* c^* b c \cos(\alpha)]$$

** Occupations

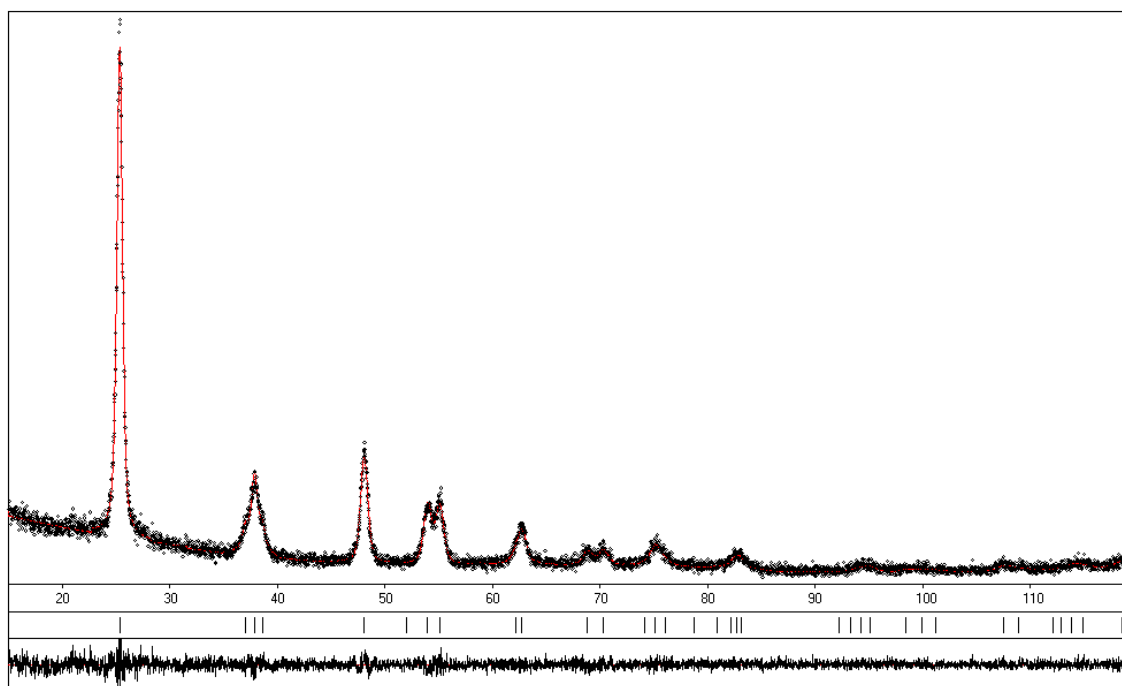
Mg1 0.978(2) Mg⁺² + 0.022(2) Zr⁺⁴

Anisotropic parameters for MgAl₂O₄

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Mg1	1.57(5)	B11	B11	0	0	0
Al2	1.29(3)	B11	B11	-0.07(5)	B12	B12
O1	1.72(7)	B11	B11	0.16(6)	B12	B12

$$* T = \exp[-1/4(B11 a^2 h^2 + 2B23 b^* c^* k l)]$$

Додаток Б

Б1. Зразок порошку TiO₂ № 1

Crystallographic data for TiO₂, (зразок 1),

Space group: I 41/a m d {

a (Å): 3.7862(6)

c: 9.505(2)

Cell volume (Å³): 136.25(7)

F(000) (electrons): 152.

Number of atoms in cell : 12.0

Calculated density (g/cm³): 3.895(2)

Absorption coefficient (1/cm): 503.58

Radiation and wavelength: Cu 1.54185

Diffractometer: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 2

Number of free parameters: 4

Two-theta and sinT/l (max): 118.68; 0.558

R(intensity), R(profile): 0.0677; 0.2017

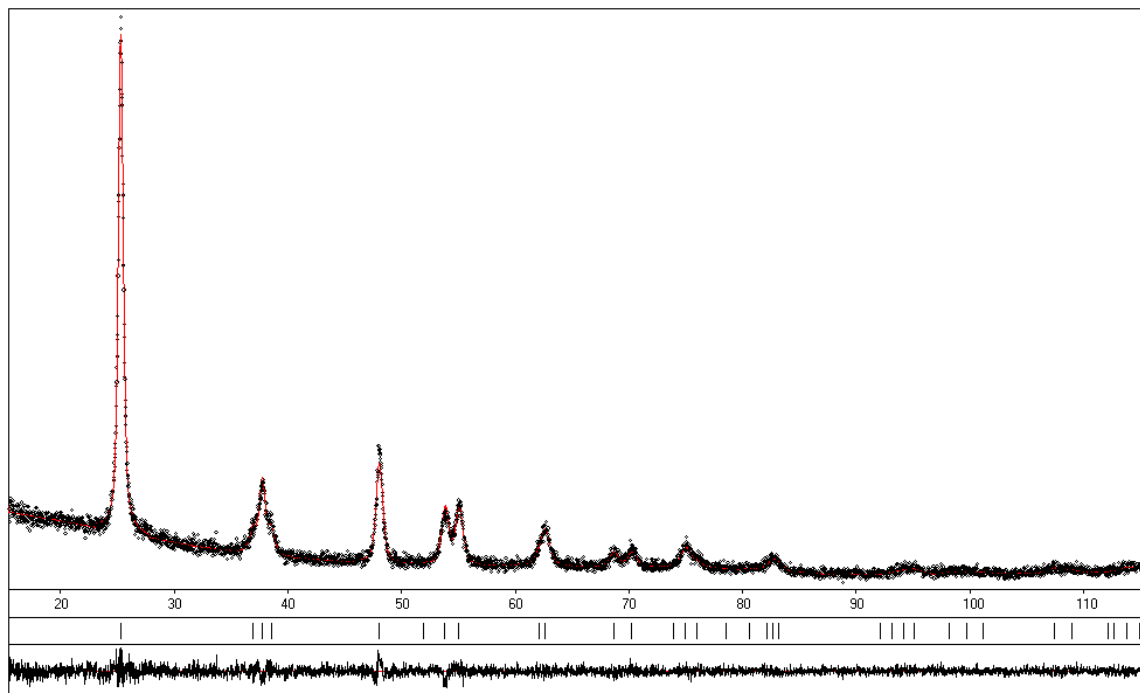
Scale factor: 0.20051(1)

Contents:	Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
	Ti+4	4.00	33.33	59.95
	O-2	8.00	66.67	40.05

Atomic parameters for TiO₂, (зразок 1)

Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Ti1	0	0	0	1.77(3)	4
O1	0	0	0.2101(2)	2.83(8)	8

Б2. Зразок порошку S-TiO₂ № 1-8



Crystallographic data for S-TiO₂, (зразок 1–8)

Space group: I 41/a m d {

a (Å): 3.7855(5)

c: 9.527(2)

Cell volume (Å³): 136.52(6)

F(000) (electrons): 152.

Number of atoms in cell: 12.0

Calculated density (g/cm³): 3.887(2)

Absorption coefficient (1/cm) : 502.60

Radiation and wavelength : Cu 1.54185

Diffraction: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 2

Number of free parameters: 4

Two-theta and sinT/l (max): 118.68; 0.558

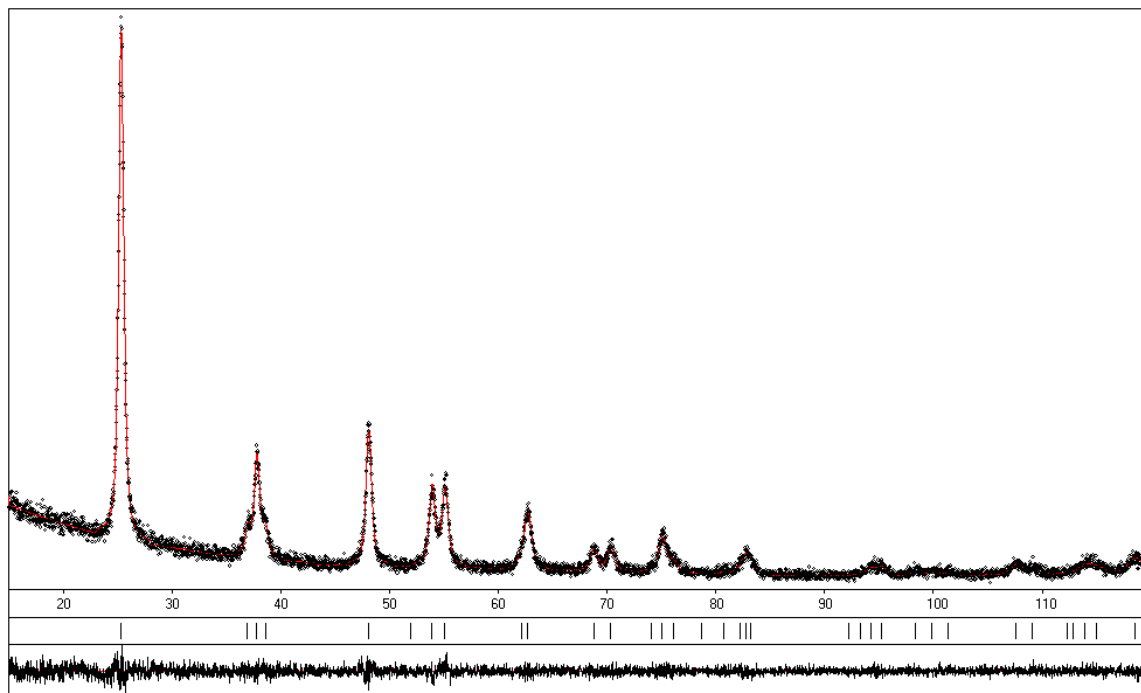
R(intensity), R(profile): 0.0685; 0.1973

Scale factor: 0.22054(1)

Contents:	Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
	Ti+4	4.00	33.33	59.95
	O-2	8.00	66.67	40.05

Atomic parameters for S-TiO₂, (зразок I – 12)

Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Ti1	0	0	0	1.70(3)	4
O1	0	0	0.2080(2)	2.64(8)	8

Б3. Зразок порошку S-TiO₂ № 1-5

Crystallographic data for S-TiO₂, (зразок 1–5)

Space group: I 41/a m d {

a (Å): 3.7833(4)

c: 9.513(1)

Cell volume (Å³): 136.17(4)

F(000) (electrons): 152.

Number of atoms in cell: 12.0

Calculated density (g/cm³): 3.897(1)

Absorption coefficient (1/cm): 503.91

Radiation and wavelength: Cu 1.54185

Diffraction: Powder

Mode of refinement: Full profile

Number of atom sites: 2

Number of free parameters: 4

Two-theta and sinT/l (max): 118.68; 0.558

R(intensity), R(profile): 0.0713; 0.1720

Scale factor: 0.21111(1)

Contents:	Atom	No. in cell	Atomic %	Weight %
	Ti+4	4.00	33.33	59.95
	O-2	8.00	66.67	40.05

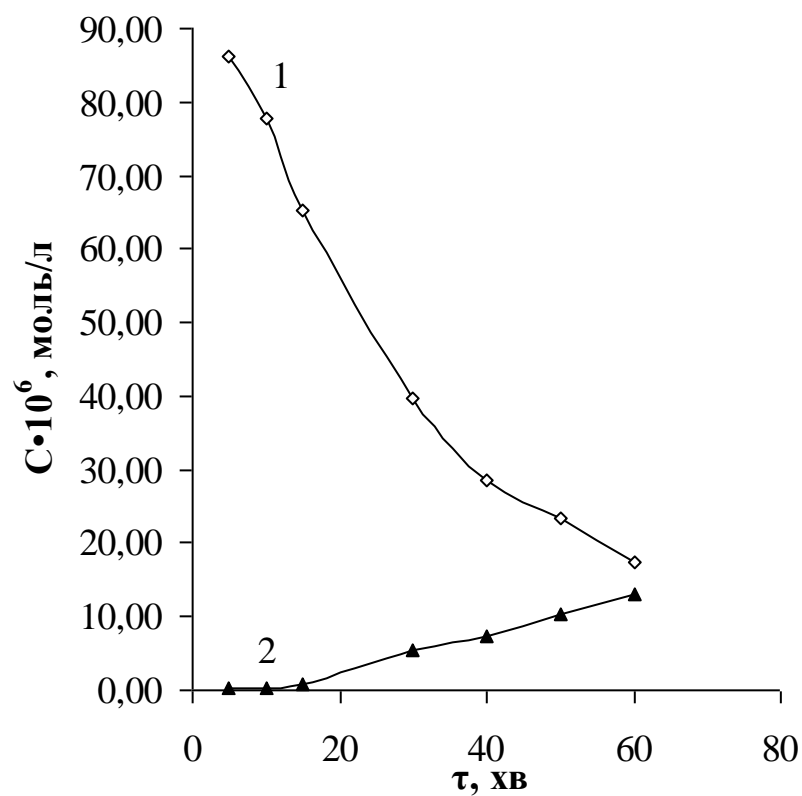
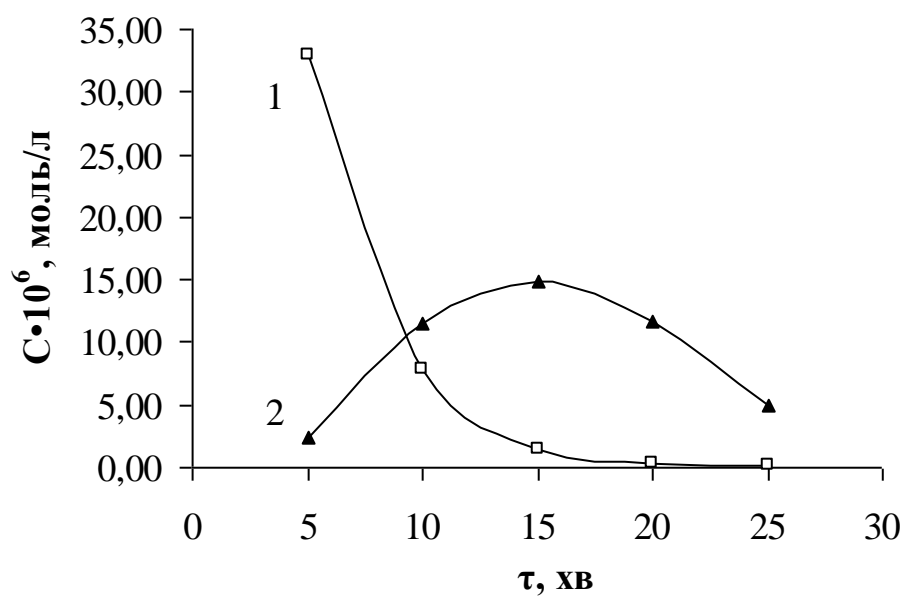
Atomic parameters for S-TiO₂, (зразок 1-7)

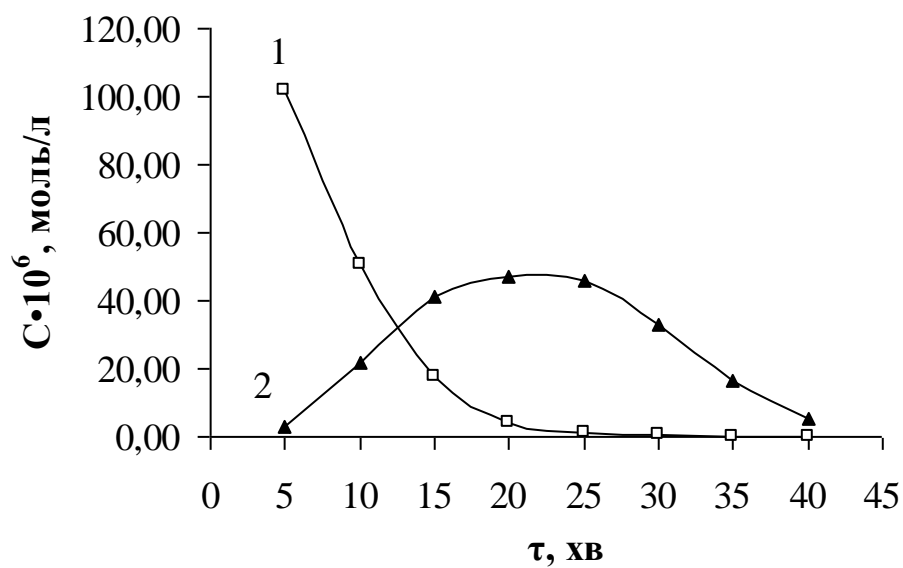
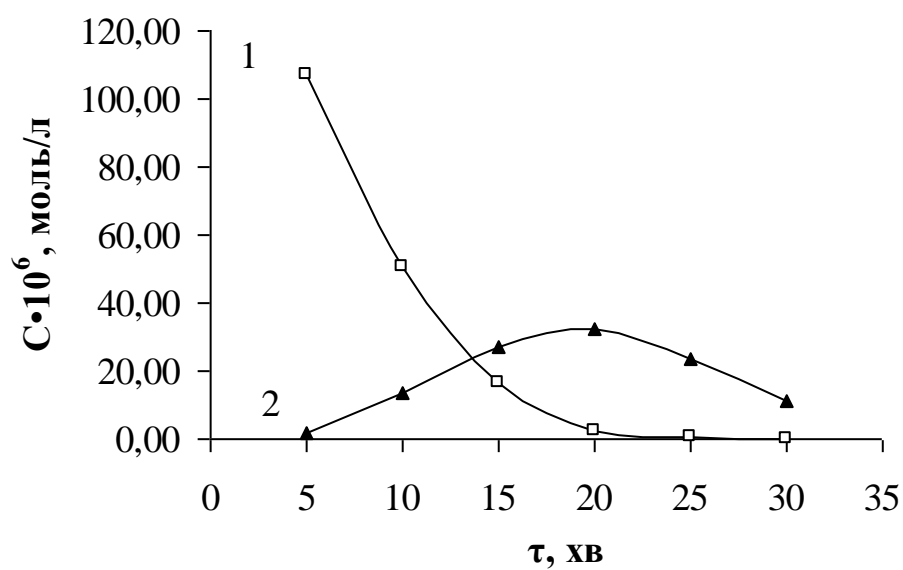
Atom	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)	N
Ti1	0	0	0	0,58(2)	4
O1	0	0	0.2092(2)	1,22(6)	8

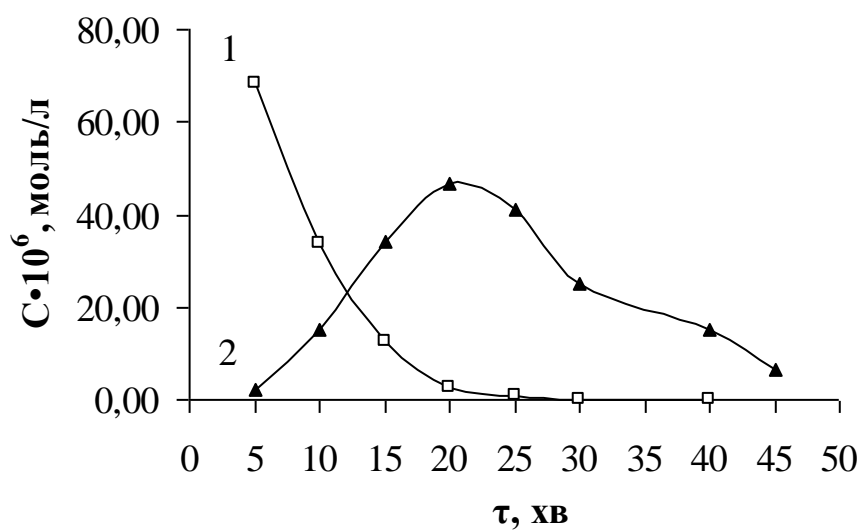
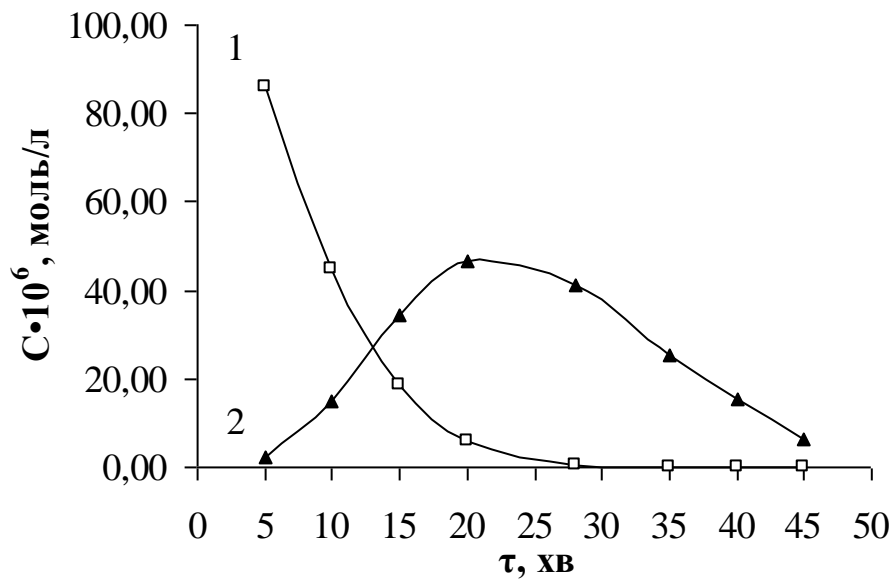
Додаток В

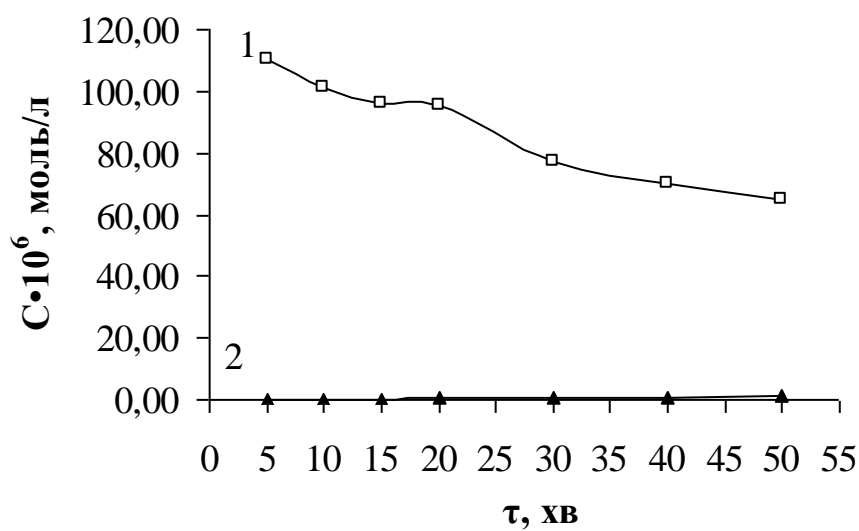
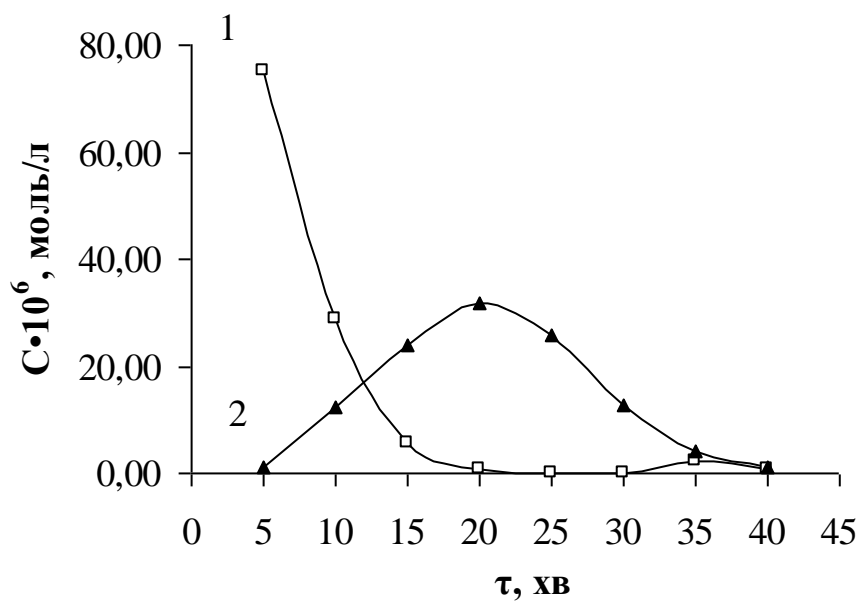
Кінетика газофазового окиснення етанолу за участі синтезованих нанопорошків S-TiO₂ під дією УФ світла

В1. Зразок порошку комерційного фотокалізатора P25

В2. Зразок порошку S-TiO₂ № 1-9

В3. Зразок порошку S-TiO₂ № 1-8**В4. Зразок порошку S-TiO₂ № 1-7**

В5. Зразок порошку S-TiO₂ № 1-6**В6. Зразок порошку S-TiO₂ № 1-4**

В7. Зразок порошку S-TiO₂ № 1-6м**В8. Зразок порошку TiO₂ № 1**

Додаток Д

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

ВАТ «Рівненський радіотехнічний завод»

« 30 » березня 2010 р.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

НУ «Львівська політехніка»
ІНФ-3.Г.

« 30 » березня 2010 р.



АКТ

виробничих випробувань форстеритового та шпінелевого легованих порошків

Представники ВАТ «Рівненський радіотехнічний завод» в особі технічного директора Засадка М.А. та головного метролога Короля В.В., з однієї сторони, і представники НУ «Львівська політехніка» – д.т.н., проф. Вахула Я.І., старший викладач Луцюк І.В. та аспірант Борщишин І.Д., із другої сторони склали даний акт про те, що протягом 13 – 22 березня 2010 р. у лабораторії ВАТ «Рівненський радіотехнічний завод» синтезувались леговані керамічні порошки форстеритового та шпінелевого складу за технологією, розробленою в НУ «Львівська політехніка» на кафедрі хімічної технології силікатів.

Технологічний процес одержання форстеритових легованих порошків включав наступні стадії: 1) приготування гідролізату етилсилікату (силіційвмісного компонента); 2) приготування водного розчину магнію ацетату (магнійвмісного компонента) та водних розчинів легуючих додатків ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$); 3) змішування компонентів до утворення гелю; 4) витримування гелів при кімнатній температурі протягом двох діб; 5) сушіння гелів при температурі 115°C протягом 40 год із подальшою термообробкою порошків при температурі 900°C протягом 3 год; 6) різке охолодження на повітрі. В результаті отримано порошки білого та біло-зеленого кольору.

Технологічний процес одержання шпінелевих легованих порошків включав наступні стадії: 1) приготування водних розчинів $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при співвідношенні компонентів у перерахунку на оксиди 3:1 та лимонної кислоти для желатинізації. Окремо готувались водні розчини легуючих додатків $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 2) змішування компонентів та одержання золю; 3) випаровування води на водяній бані з метою утворення гелю; 4) термооброблення гелю при температурі 1000°C із витримкою 3 год. У результаті отримано білі та біло-рожеві порошки.

Для всіх одержаних порошків визначено площу питомої поверхні, яка складає в середньому $\sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$. Середній розмір частинок порошків становить 40-60 нм.

Висновок: технологія, розроблена в НУ «Львівська політехніка» на кафедрі хімічної технології силікатів, дозволяє в лабораторних умовах одержувати нанодисперсні порошки, які можуть використовуватись для виготовлення радіотехнічних мікродеталей.

Від ВАТ «Рівненський радіотехнічний завод» Від НУ «ЛП»

Технічний директор

Засадко М.А.

Головний метролог

Король В.В.

Д.т.н., проф. Вахула Я.І.

К.т.н., ст. викл. Луцок І.В.

Асп. Борщизин І.Д.

Додаток Е

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

ВАТ «Рівненський радіотехнічний завод»

« 30 » березня 2010 р.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

НУ «Львівська політехніка»

Піх З.Г.

« 30 » березня 2010 р.



АКТ

**виробничих випробувань форстеритової та шпінелевої легованої
кераміки**

Представники ВАТ «Рівненський радіотехнічний завод» в особі технічного директора Засадко М.А. та головного метролога Короля В.В., з однієї сторони, і представники НУ «Львівська політехніка» – д.т.н., проф. Вахула Я.І., старший викладач Луцук І.В. та аспірант Борщизин І.Д., із другої сторони склали даний акт про те, що протягом 22 – 26 березня 2010 р. у лабораторії технічних випробувань ВАТ «Рівненський радіотехнічний завод» проведені випробування зразків форстеритової та шпінелевої легованої кераміки (ФЛК та ШЛК), розробленої в НУ «Львівська політехніка» на кафедрі хімічної технології силікатів.

Технологічний процес одержання ФЛК включав наступні стадії: 1) пресування зразків у вигляді таблеток ($d = 16$ мм) із використанням зв'язного (гідролізат ЕТС-40 у кількості 9 мас. %) при питомому тиску 50 МПа; 2) сушіння отриманих напівфабрикатів у сушильній шафі при температурі 100°C протягом 1 год; 3) випалювання зразків кераміки при температурі 1450°C протягом 6 год.

Технологічний процес одержання ШЛК включав такі стадії: 1) пресування зразків у вигляді таблеток ($d = 16$ мм) із використанням зв'язного (розчин полівінілового спирту в кількості 12 мас. %) при питомому тиску 50 МПа; 2) сушіння отриманих напівфабрикатів у сушильній шафі при

температурі 100°C на протязі 1 год; 3) випалювання зразків кераміки при температурі 1450°C на протязі 6 год.

Випробування отриманих керамічних зразків проводили за відповідними методиками згідно ГОСТ 20414-83 «Материалы керамические электротехнические». Кількість зразків кожного складу порошку становила 6.

У процесі випробувань отримано наступні результати (табл.):

Таблиця

Зразок	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$ ($f = 1$ МГц) $T = 20^\circ\text{C}$	Діелектрична проникність ϵ ($f = 1$ МГц)	Питомий об'ємний опір, Ом·см, $T =$ 100°C
Форстерит чистий	2,5	7,2	$1,9 \cdot 10^{14}$
Форстерит, легований Cr^{3+}	3,0	6,4	$1,5 \cdot 10^{14}$
Форстерит, легований Y^{3+}	3,5	7,0	$1,2 \cdot 10^{14}$
Форстерит, легований Zr^{4+}	3,2	6,7	$1,5 \cdot 10^{14}$
Шпінель чиста	4,2	8,0	$2,6 \cdot 10^{13}$
Шпінель, легована Cr^{3+}	5,0	7,7	$1,3 \cdot 10^{13}$
Шпінель, легована Zr^{4+}	5,0	7,5	10^{13}

Висновки:

1. Форстеритова та шпінелева легована кераміка, розроблена в НУ «Львівська політехніка» на кафедрі хімічної технології силікатів, характеризується високими електротехнічними властивостями.

2. Найменші діелектричними показники належать форстеритовому порошку, легованому йонами Y^{3+} .

3. Після проведення повного циклу промислових випробувань форстеритова кераміка може бути рекомендована для виготовлення радіотехнічних мікродеталей.

Від ВАТ «Рівненський радіотехнічний завод» Від НУ «ЛП»

Технічний директор

Д.т.н., проф. Вахула Я.І.

Засадко М.А.

К.т.н., ст. викл. Луцок І.В.

Головний метролог

Асп. Борщизин І.Д.

Король В.В.

Додаток Ж

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Директор
 ТзОВ НВП «Стеліт»
 Осечкін С.І.
 « 20 » квітня 2010р.



ЗАТВЕРДЖУЮ
 Проректор з наукової роботи
 Національного університету
 «Львівська політехніка»
 Піх З.Г.
 « 20 » квітня 2010р.



АКТ

виробничих випробувань форстеритової легованої кераміки

Представники ТзОВ «Стеліт» в особі головного контролера якості к.т.н. Прімовича М.А., керівника групи електрофізичних вимірювань Матвійчука М.А. та представники Національного університету «Львівська політехніка» – д.т.н., проф. Вахула Я.І., к.т.н., ст. викл. Луцьок І.В. та аспірант Борщисин І.Д. склали даний акт про те, що 12 по 20 квітня 2010 р. у лабораторії електрофізичних вимірювань ТзОВ НВП «Стеліт» було проведено випробування зразків форстеритової легованої кераміки (ФЛК), технологія якої розроблена в НУ «Львівська політехніка» на кафедрі хімічної технології силікатів.

Експериментальні зразки виготовлено на ТзОВ НВП «Стеліт».

Керамічні порошки, леговані йонами Sr^{3+} , Y^{3+} та Zr^{4+} , пресували у вигляді таблеток діаметром 16 мм і товщиною 2 мм при питомому тиску пресування 30 МПа. Як зв'язне використовували гідролізований етилсилікат 40 (ЕТС-40) у кількості 9 мас.%. Одержані таблетки сушили в сушильній шафі за температури 100°C протягом 1 год. та випалювали в електричній печі в корундових тиглях у середовищі глинозему за температури 1200°C, протягом 3 год. У випалених керамічних зразках тріщин та деформацій не виявлено.

Випробування отриманої ФЛК проводили за відповідними методиками згідно ГОСТ 20414-83 «Материалы керамические электротехнические». Для визначення електричних властивостей відбирали по три зразки кожного складу порошків. Отримані результати представлені в таблиці.

Таблиця

Зразок	Тип легуючого доданку	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$ ($f = 1 \text{ МГц}$), $T = 20^\circ\text{C}$	Діелектрична проникність ϵ ($f = 1 \text{ МГц}$)	Питомий об'ємний опір, Ом·см $T = 100^\circ\text{C}$
Форстерит	-	2,1	7,0	$1,8 \cdot 10^{14}$
	Cr^{3+}	3,2	6,2	$1,4 \cdot 10^{14}$
	Y^{3+}	3,7	6,8	$1,1 \cdot 10^{14}$
	Zr^{4+}	3,0	6,5	$1,4 \cdot 10^{14}$

У результаті проведених досліджень встановлена можливість одержання форстеритової кераміки, легованої йонами Cr^{3+} , Y^{3+} та Zr^{4+} . Вироби на її основі характеризуються високими діелектричними характеристиками.

Після проведення повного циклу промислових випробувань ФЛК може бути рекомендована для виготовлення радіотехнічних мікродеталей.

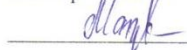
Від ТЗОВ НВП «Стеліт»

Головний контролер якості, к.т.н.



Прімович М.А.

Керівник групи електрофізичних вимірювань



Матвійчук М.А.

Від НУ «Львівська політехніка»



д.т.н., проф. Вахула Я.І.



к.т.н., ст. викл. Луцюк І.В.



аспірант Борщишин І.Д.

Додаток 3

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник генерального директора
НВП «Карат» з наукової роботи,
д.ф.-м.н., професор



Ишотюк О.Й.

«02» листопада 2010 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»,



проф. Піх З.Г.

«02» листопада 2010 р.

АКТ

випробувань нанопорошкових композицій алюмомагnezіальної шпінелі ($MgAl_2O_4$) та форстериту (Mg_2SiO_4), активованих іонами хрому

Представники НВП «Карат» – провідний науковий співробітник, к.ф.-м.н. Сугак Д.Ю., провідний інженер Копко Б.М., представник Львівського національного університету ім. І. Франка – асистент кафедри електроніки, к.ф.-м.н. Лучечко А.П., з однієї сторони, та представники НУ «Львівська політехніка» – д.т.н., проф. Вахула Я.І., доц. Луцук І.В. та аспірант Борщизин І.Д., з другої сторони склали даний акт про те, що з 25 по 29 жовтня 2010 р. у лабораторії оптичних досліджень відділу 1620 НВП «Карат» були проведені випробування люмінесцентних властивостей нанопорошкових композицій алюмомагnezіальної шпінелі ($MgAl_2O_4$) та форстериту (Mg_2SiO_4), активованих іонами хрому, технологія одержання яких розроблена на кафедрі хімічної технології силікатів НУ «Львівська політехніка».

Для люмінесцентних досліджень на ТзОВ НВП «Стеліт» (м. Львів) були виготовлені зразки алюмомагnezіальної шпінелі ($MgAl_2O_4$) та форстериту (Mg_2SiO_4), легованих іонами Cr, у вигляді таблеток діаметром 16 мм і товщиною 2 мм шляхом пресування відповідних нанопорошків за питомого тиску 80 МПа.

Люмінесценція зразків нанопорошків шпінелі $MgAl_2O_4$, активованих іонами Cr^{3+} , з концентрацією 4 мол. %, відповідає спектру, характерному для монолітних зразків. Спектр збудження свічення нанопорошкових зразків $MgAl_2O_4$, активованих іонами Cr^{3+} з концентрацією 4 мол. % для смуги люмінесценції на довжині хвилі 694 нм за кімнатної температури, має дві широкі смуги з максимумами в околі 425 та 555 нм, які є характерними для іонів Cr^{3+} в структурі шпінелі та належать переходам ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ і ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ відповідно. На відміну від монокристалів свічення нанопорошкових зразків шпінелі $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$ не збуджуються в УФ області спектра, тобто вони є «прозорими» у


діапазоні довжин хвиль 200 ... 370 нм, що може бути важливим з практичної точки зору. Кінетика загасання свічення у смузі з максимумом 694 нм описується двома експонентами з часами $\sim 100,4$ мкс та 2,8 мс.

Спектр люмінесценції $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ (4 мол. %) являє собою широку складну смугу в червоній та ближній ІЧ області спектру, яка зумовлена свіченням як іонів Cr^{3+} , так і іонів Cr^{4+} і є близькою за характером до аналогічної у монокристалах форстериту. Кінетика загасання свічення має складний характер, що зумовлено внеском кількох центрів свічення.

Проведені випробування показують, що нанопорошки аліомагнезійальної шпінелі (MgAl_2O_4) та форстериту (Mg_2SiO_4), активовані іонами хрому, які були одержані на кафедрі хімічної технології силікатів НУ «Львівська політехніка», можуть бути рекомендовані для виготовлення оптичної кераміки з метою використання у оптоелектроніці та лазерній техніці.

Від НВП «Карат»

Пров. наук. співробітник, к.ф.-м.н.

Сугак Д.Ю. 

Провідний інженер

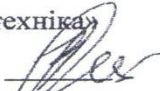
Копко Б.М. 

Від ЛНУ ім. І. Франка


Асистент кафедри електроніки, к.ф.-м.н.

Лучечко А.П. 

Від НУ «Львівська політехніка»

Д.т.н., проф. Вахула Я.І. 

К.т.н., доц. Луцюк І.В. 

Асп. Борцишин І.Д. 

Додаток К

ЗАТВЕРДЖУЮ



Проректор з наукової роботи
Прикарпатського національного
університету ім. В.Стефаника, д.х.н.

Миронюк І.Ф.

«09» лютого 2011 р.

АКТ

випробувань нанопорошків титану (IV) оксиду, допованих сіркою

Комісія в складі представників Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника – провідного наукового співробітника, д.ф.-м.н. Будзуляка І.М., к.ф.-м.н. Ільницького Р.В. та молодшого наукового співробітника кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Челядина В.Л., з однієї сторони, та представників Національного університету «Львівська політехніка» – аспіранта Бесаги Х.С. та к.т.н., доц. Луцюк І.В., з другої сторони склали даний акт про те, що з 20 січня по 8 лютого 2011 р. у лабораторії кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника проведено випробування порошків титану (IV) оксиду, допованих сіркою, (S-TiO₂) щодо їх придатності в якості електродного матеріалу літєвих джерел струму.

Порошки S-TiO₂ отримували за двома способами, розробленими в Національному університеті «Львівська політехніка» на кафедрі хімічної технології силікатів.

Відповідно до **золь-гель методу** технологічний процес одержання порошку S-TiO₂ (зразок №1) включав наступні стадії: 1) приготування гідролізату

тетрабутоксититану (титанвмісного компонента); 2) приготування водного розчину тіосечовини (сірковмісного компонента) 3) змішування компонентів до утворення золю; 4) випаровування золю до пастоподібного стану; 5) сушіння пастоподібного продукту за температури 100°C протягом 1 доби; 6) прожарювання матеріалу при температурі 500°C впродовж 1 години.

Другий спосіб синтезу S-TiO₂ (зразок №2) передбачав наступні стадії: 1) змішування метатитанової кислоти та тіосечовини з утворенням пастоподібного стану; 2) нагрівання пастоподібної суміші за режимом, аналогічним попередньому.

Середній розмір частинок порошків становив 10-20 нм.

Електрохімічна інтеркаляція Li здійснювалась за двоелектродною схемою в герметичних електрохімічних комітках. Поляризаційний електрод розміром $10 \times 5 \text{ мм}^2$ і товщиною $0,5 \pm 0,8 \text{ мм}$ виготовляли із металічного літію. Робочий електрод для електрохімічних комірок отримували у вигляді прямокутника з нікелевої сітки розмірами $10 \times 5 \times 0,3 \text{ мм}^3$, на яку наносився тонкий шар суміші 86% досліджуваної речовини, 10% ацетиленової сажі (струмопровідна добавка) та 4% зв'язуючого агента, розчиненого в ацетоні (фторопласт). Електролітом служив 1М розчин LiBF₄ в γ -бутиролактоні, який забезпечував одночасно хімічну та електрохімічну стійкість анод-катодної пари в процесі всієї роботи комірки. Вміст води в електроліті не перевищував 0,003 ваг. %. Формування електрохімічної комірки проводились в сухому рукавичному боксі, осушеному P₂O₅ та продутому аргоном. Після герметизації гальванічні елементи витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год.

Для досліджування електрохімічних параметрів даних катодних матеріалів використовувалась система TIONiT P2.00-xx (8 канална установка) і програмного забезпечення для керування електрохімічними процесами та обробки даних "Multicycle 2.0x"

Електрохімічні комірки розряджались у термостаті в гальваностатичному режимі густиною струму в $20 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ при температурі 27°C . Результати дослідження представлені у таблиці. Для порівняння характеристик досліджуваних матеріалів використаний промисловий зразок анатазного TiO₂ концерну "Aldrich".

Таблиця

№, п/п	Матеріал	Струм розряду, мкА	Маса катодного матеріалу, мг	Час розряду до напруги 0,5В, год	Середнє значення напруги розряду	Питома ємність, А · год/кг	Питома потужність, Вт · год/кг
1	зразок 1	20	7,138	200,3	2,996	617	1849
2	зразок 2	20	8,514	246	2,044	577	1181
3	TiO ₂ концерн "Aldrich", анатаз	20	8,944	244	1,705	546	931

Висновки: Інкorporація сірки в титану (IV) оксид призводить до підвищення напруги відкритого кола літєвого електрохімічного джерела та збільшення його питомої потужності.

Виявлено, що початкова напруга дослідних комірок з катодом на основі S-TiO₂ є більшою у порівнянні з немодифікованим TiO₂. Це дає можливість зробити висновок про перспективу його використання в якості електродного матеріалу літєвих джерел електричної енергії.

Отже, комісія засвідчує, що зразки сірковмісного діоксиду титану є придатними для виготовлення на їх основі електродів літєвих джерел електричної енергії.

*Від Прикарпатського національного
університету ім. В. Стефаника*

пров. наук. співробітник,
д.ф.-м.н. Будзуляк І.М.
к.ф.-м.н. Ільницький Р.В.
м.н.с. Челядин В.Л.

*Від Національного університету
«Львівська політехніка»*

к.т.н., доц. Луцюк І.В.
асп. Бесага Х.С.

Додаток Л

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Головний державний санітарний лікар,
головний лікар ДЗ «Підгаєцька
санітарно-епідеміологічна станція»



М.С. Бойко

«4» березня 2011 р.

АКТ

випробувань нанопорошків титану (IV) оксиду, допованих сіркою

Представники ДЗ «Підгаєцька санітарно-епідеміологічна станція» МОЗ України – завідувач баклабораторії, Дідик Х.Й. та біолог баклабораторії Олексяк Р.І. з однієї сторони, та представники НУ «Львівська політехніка» – аспірант Бесага Х.С. та к.т.н., доц. Луцюк І.В., з другої сторони, склали даний акт про те, що з 02 березня по 04 березня 2011 р. у баклабораторії ДЗ «Підгаєцька санітарно-епідеміологічна станція» МОЗ України проведено випробування порошку титану (IV) оксиду, допованого сіркою (S-TiO₂), щодо його придатності як фотокаталізатора для очищення водопровідної води.

Порошки S-TiO₂ отримували за двома технологіями, розробленими в НУ «Львівська політехніка» на кафедрі хімічної технології силікатів.

Відповідно до **золь-гель методу** технологічний процес одержання порошку S-TiO₂ (зразок S-TiO₂-3) включав наступні стадії: 1) приготування гідролізату тетрабутоксититану (титанвмісного компонента); 2) приготування водного розчину тіосечовини (сірковмісного компонента) 3) змішування компонентів до утворення золю; 4) випаровування золю за допомогою

магнітної мішалки з підігрівом до пастоподібного стану; 5) сушіння пастоподібного продукту за температури 100 °C протягом 1 доби; 6) термооброблення висушеного зразка у електричній печі за наступними режимами: нагрівання із швидкістю 8,5 °C/хв; ізотермічне витримування протягом 1 год; різке охолодження на повітрі. В результаті отримано білі порошки сферичної форми діаметром близько 1мкм, які утворені сферичними наночастинками (діаметр ~ 10-20 нм).

Згідно **твердофазового методу** синтезу S-TiO₂ (зразок S-TiO₂-т) отримують, дотримуючись наступних стадій: 1) змішування метатитанової кислоти та тіосечовини до пастоподібного стану; 2) термооброблення пастоподібної суміші за режимом, аналогічним попередньому. В результаті отримано порошки жовтогарячого забарвлення, утворені наночастинками у вигляді паралелепіпедів з лінійними розмірами в межах 10-40 нм.

На основі отриманих порошків готували фотокаталізатори:

Зразок № 1 – 0,2 г S-TiO₂-т, 0,2 мл 0,7 % H₂O₂,

Зразок № 2 – 0,2 г S-TiO₂-з, 0,2 мл 0,7 % H₂O₂,

Зразок № 3 – 0,2 г S-TiO₂-з.

До зразків №1 і №2 для підсилення їх фотокаталітичних властивостей додавали гідрогену пероксид.

Технологія очищення води сільського водопроводу с. Литвинів Підгасцького району Тернопільської області, у якій виявлено бактерії групи кишкових паличок (БГКП): коліформні бактерії та E.coli, полягала у додаванні фотокаталізатора (зразків №1, №2, №3) до 1000 мл досліджуваної води, опроміненні розчину світлодіодом (λmax = 460 нм) протягом 1 год та 5-ти кратного фільтрування води.

Підготовку до аналізу води (відбір проб води, приготування поживних середовищ і реактивів, підготовка посуду і матеріалів, підготовка проб води, підготовка фільтрувального апарату) та аналіз проб води (за титраційним методом) здійснювали згідно наказу 12.05.2010 N 400 Про затвердження

Державних санітарних норм та правил «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною».

Під час мікробіологічного аналізу води трьох проб, на які діяли фотокаталізаторами, встановлено, що у воді зразків №1 і №2 відсутні ознаки росту через 24 години, що дозволяє стверджувати про відсутність бактерій групи кишкових паличок в об'ємі досліджуваної води. У воді зразка №3 спостерігався незначний їх ріст. При наявності росту з кожного флакона або пробірки, де відмічено помутніння, утворення кислоти або газу, зроблено пересів на середовище Ендо так, щоб отримати ізольовані колонії (відсутність ізольованих колоній не дозволяє продовжувати аналіз і потребує розсіву для отримання росту ізольованих колоній). При урахуванні результату пересіву з середовища накопичення на середовище Ендо відмічено відсутність БГКП в досліджуваному об'ємі води зразка №3.



Очищена вода трьох проб відповідно до наказу 400 від 12.05. 2010 року, зареєстрованого в Міністерстві юстиції України 1 липня 2010 року за № 452/17747, Про затвердження норм та правил «Гігієнічні вимоги питної води, призначеної до споживання людиною» відповідає усім вимогам і придатна для споживання людиною.

Отже, комісія засвідчує, що фотокаталізатори на основі нанопорошків титану (IV) оксиду, допованих сіркою, придатні для очищення водопровідної води від бактерій групи кишкових паличок.

Від ДЗ «Підгаєцька санітарно-
епідеміологічна станція»
МОЗ України

Від НУ «Львівська політехніка»

зав. баклабораторії Дідик Х.Й.
біолог Олексяк Р.І.

 к.т.н., доц. Луцюк І.В.
 асп. Бесага Х.С.



Додаток М

Товариство з обмеженою відповідальністю

"Промислові системи"

03127, м. Київ, пр.40-річчя Жовтня,100/2

тел. (044) 469-09-03

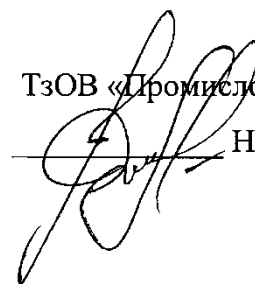
Вих. №01/15 від 01.02.2016р.

«Затверджую»

Директор

ТзОВ «Промислові системи»

Немикін Д. В.



А К Т

промислових випробувань поліпропіленового композиту
для виготовлення виробів теплотехнічного призначення литтям під тиском

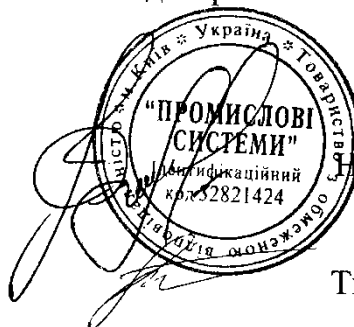
Ми, що нижче підписалися: директор ТзОВ «Промислові Системи» Немикін Д. В., головний технолог Титаренко А. В., доцент кафедри хімічної технології силікатів Національного університету «Львівська політехніка» Луцюк І. В. склали даний акт про те, що в цеху ТзОВ «Промислові Системи» в період з 04.04.2016 р. по 08.04.2016 р. виготовлена партія виробів «Гвинт кріплення» у кількості 50 шт. з композиційного матеріалу на основі поліпропілену ПП (95%) та полівінілпіролідонсилікатного наповнювача (5%), розробленого на кафедрі хімічної технології силікатів Національного університету «Львівська політехніка». Наповнювач був отриманий на основі сумісноосаджених натрієвого рідкого скла, магнію хлориду та полівінілпіролідону.

Формування здійснене на термопластавтоматі «Куаси 260/100» в автоматичному режимі з використанням стаціонарної двогніздної форми за наступними оптимізованими технологічними параметрами – температура за зонами матеріального циліндра: 1 зона – 255 °С, 2 зона – 250 °С, 3 зона – 252 °С, 4 зона – 255 °С, температура форми – 65 °С, тиск лиття (за манометром) – 90 МПа.

На підставі проведених випробувань зроблено такі висновки:

1. Формування виробів відбувалось без ускладнень технологічного процесу.
2. Відформовано бездефектні якісні вироби.
3. За фізико-механічними та теплофізичними показниками відформовані вироби в середньому на 10–15 % переважають вироби, що формуються на підприємстві з поліпропілену (міцність під час розривання становить $70 \pm 0,5$ МПа, твердість за Брінеллем – 160 ± 2 МПа, теплостійкість за Віка – 215 ± 2 °С).
4. Вироби відзначаються високою відтворюваністю розмірів.

Директор



Демикін Д. В.

Головний технолог

Титаренко А. В.

Доцент кафедри ХТС

Луцюк І. В.

Ідентифікаційний код **32821424**

Індивідуальний податковий номер 328214226501 Номер свідоцтва 37075711
Р/р **26001052739925** в ПАТ КБ "Приватбанк" м. Києва, МФО 300711

Додаток Н



Затверджую»

Директор

інженер Гордєєв С.А.
«28» 03 2016 р.

А К Т

промислових випробувань полівінілхлоридного композиту
для виготовлення віконних профілів

Ми, що нижче підписалися: головний інженер компанії ТОВ «ВІКНАЛЕНД» Гордєєв С. і доцент кафедри хімічної технології силікатів Національного університету «Львівська політехніка» Луцюк І.В. склали даний акт про те, що в цеху виготовлення віконних профілів у період з 21.03.2016 р. по 24.03.2016 р. виготовлена партія профілів у кількості 200 кг з композиційного матеріалу на основі полівінілхлориду ПВХ (95 мас. %) та полівінілпіролідонсилікатного наповнювача (5 мас. %), розробленого на кафедрі хімічної технології силікатів Національного університету «Львівська політехніка». Наповнювач був отриманий на основі сумісноосаджених натрієвого рідкого скла, магнію хлориду та полівінілпіролідону.

Формування здійснене на екструдері двошнековому паралельного типу за такими оптимізованими технологічними параметрами: температура за зонами матеріального циліндра, °С: 1 зона – 170, 2 зона – 170, 3 зона – 168, 4 зона – 164, температура екструзиційної головки – 190.

На підставі проведених випробувань зроблено такі висновки:

1. Матеріал високотехнологічний, виготовлення виробів за встановленим режимом не ускладнене.
2. Відформовані вироби є якісними, без дефектів.
3. За фізико-механічними та теплофізичними показниками відформовані вироби в середньому на 20–30 % переважають вироби, що формуються на

