

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет “Львівська політехніка”

ЛУЦЬОК ІРИНА ВОЛОДИМИРІВНА



УДК 666.3.–121:666.1.053.65

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

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора технічних наук

**ЛЬВІВ 2016**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології силікатів у Національному університеті “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор  
**Вахула Ярослав Іванович**,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
завідувач кафедри хімічної технології силікатів.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Голеус Віктор Іванович**,  
Державний вищий навчальний заклад «Український  
державний хіміко-технологічний університет»,  
м. Дніпропетровськ,  
перший проректор, завідувач кафедри хімічної  
технології кераміки та скла

доктор технічних наук, професор  
**Пашенко Євген Олександрович**,  
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля  
НАН України, м. Київ,  
завідуючий відділом фізико-хімії і технології  
композиційних абразивних матеріалів, розробки і  
використання виробів з них

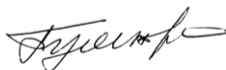
доктор технічних наук, професор  
**Лісачук Георгій Вікторович**,  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут», м. Харків,  
завідувач науково-дослідної частини

Захист відбудеться «17» жовтня 2016 року о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09 у Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, головний корпус, аудиторія 226.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий «15» вересня 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
д.т.н., професор



Я.М. Гумницький

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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 порошків, які потребують прецизійного контролю на всіх технологічних стадіях. Серед основних стадій слід відмітити синтез порошків відповідних розмірів, консолідація і формування процесів, спікання, термічне оброблення та контроль. Властивості технічної кераміки залежать від структури, гранулометрії, чистоти та властивостей порошків. Отримання порошків 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 порошків 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 порошків 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 модифікування їхньої структури для отримання на їх основі вискоєфективних 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 (SEM) та пропускання (ПЕМ), інфрачервоноспектроскопічний (ІЧС), рентгенофотоелектронноспектроскопічний (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  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ , встановлено механізм формування твердих розчинів заміщення та їх склад;

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

– теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено механізм формування нанокристалічних порошків S-TiO<sub>2</sub>, запропоновано ймовірну структуру атомних угруповань на поверхні S-TiO<sub>2</sub>;

– 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 порошоків 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 порошоків 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 симпозиумі “Нанофотоніка-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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, показано зв’язок роботи з науковими програмами, планами і темами, сформульовано мету, завдання досліджень, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Викладено основні положення, які виносяться на захист дисертації, дані про публікації результатів досліджень та структуру і обсяг дисертації. Показано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

**Перший розділ** присвячено аналізу вітчизняних та зарубіжних наукових праць із проблематики золь-гель технології оксидних керамічних порошків технічного призначення та методів їх модифікування. Визначено основні напрямки синтезу модифікованих оксидних порошків, обґрунтовано шляхи їх використання як сировину для технічної кераміки, фотокаталізаторів, наповнювачів полімерів.

Одним із методів модифікування оксидних порошків є фізичне, яке полягає у активації керамічних порошків розмелюванням, ультразвуком та кріодиспергуванням. Основні закономірності механізму цих процесів розкрито в роботах Бакунова В.М., Аграната Б.А., Гершгала Д.А., Маркова А.И., Пирсола И. Отримані цими методами порошки характеризуються підвищеною поверхневою енергією і наявністю надлишкових дефектів. Разом з цим порошки мають розміри близько мікрметра і здатні до агломерування. Однак для отримання функціональної кераміки на основі оксидних сполук необхідно застосовувати слабоагломеровані порошки з метою підвищення щільності матеріалу. Вказані методи модифікування є енергоємними і потребують спеціального устаткування.

Для підвищення ефективності модифікуючої дії керамічних порошків широко використовують хімічне модифікування. Принцип цього методу оснований на контакті в рідкій фазі іонів-модифікаторів та сполук із поверхнею частинки порошку. При цьому можливі різні механізми модифікування, а саме: впровадження, поверхнева імплантація, адсорбція на поверхні.

Так в роботах Бакунова В.М., Лукіна Є.С., Василечка Л.О., Жидачевського Я.А., Rodriguez R.A., Zhao M. для отримання порошків із високими фотолюмінісцентними властивостями використовувалось модифікування їх складу і структури шляхом впровадження іонів рідкісноземельних металів з утворенням твердих розчинів заміщення.

Модифікування порошків шляхом іонної імплантації вивчалось науковцями Григорчаком І.І., Тетельбаумом Д.І., Perez-Rodriguez A., Bellardita M., Wang H.Q. Акцент їхніх досліджень зводився переважно до отримання дрібнодисперсного порошку титану(IV) оксиду, в поверхневий шар якого були імплантовані іони як металів (Ферум, Аргентум, Ванадій, Молібден), так і неметалів (Карбон, Сульфур, Нітроген, Бор, Флюор тощо). Таке модифікування дало змогу отримати порошки для фотокаталізаторів із підвищеною активністю у видимому діапазоні спектру.

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. У роботах Левицького В.Є. силікатні порошки, модифіковані водорозчинними полімерами за адсорбційним механізмом, використовують як наповнювачі термопластів. При цьому підвищуються їх експлуатаційні та технологічні властивості.

Показана перспективність хімічного модифікування оксидних порошків технічного призначення, що створює підстави для встановлення системного підходу та обґрунтування вибору методу модифікування залежно від призначення порошків. Визначено напрямки досліджень, спрямованих на розв'язання науково-технічної проблеми – синтезу нових поліфункціональних порошкових оксидних матеріалів.



**У другому розділі** наведено основні характеристики вихідних матеріалів та методики проведення експериментальних досліджень, а саме: методики приготування гідролізатів ЕТС-40 і титану тетрабутилату, золів, гелів, рідкого скла та дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

Фазовий склад гелів та продуктів їх термічного оброблення, структуру порошків визначали з використанням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу (диференційно-термічного, рентгенофазового, рентгеноструктурного, інфрачервоної спектроскопії).

Якісний і кількісний вміст елементів у порошках визначали за допомогою рентгеноемісійного аналізу. Дослідження поверхневого складу проводили методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Визначення розміру, форми частинок та агрегатів здійснювали за допомогою скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP з системою мікроаналізу INCA ENERGY 350 та просвічуючого електронного мікроскопу JEM-100CX фірми ТОКІО БОЕКІ. Питому поверхню синтезованих порошків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші за температури 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованих газів хроматограф ХЛ-4.

Властивості золів, гелів, порошків та керамічних зразків визначали за стандартними методиками. Вимірювання діелектричної проникності, питомого об'ємного опору та тангенса кута діелектричних втрат проводили на приладі Е-8-43 за  $f = 1$  МГц. Імпедансні виміри здійснювали за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ЕСО СЕМІЕ" (Голландія). Дослідження спектрів збудження, свічення та кінетики загасання проводили за допомогою люмінесцентного наносекундного спектрометра NT 342/3/C/UVЕ із Nd:YAG лазерною системою NT342/UV під час використання програмного забезпечення в середовищі Lab VIEW.

Наведено методики проведення фотокаталітичних експериментів.

Термопластичні поліпропіленсилікатні композити готували змішуванням у лабораторному екструдері Cellier. Вміст наповнювача змінювали в межах від 0,5 до 2,5 %(мас.).

**У третьому розділі** приведено результати розробленої золь-гель технології хімічно модифікованих порошків форстериту, алюмомагнезійної шпінелі та ітрієвоалюмінієвого гранату, яка базується на приготуванні золю схильного до гелеутворення з введенням до нього розчину солі модифікуючого іону. Встановлено склад та механізм утворення твердих розчинів заміщення.

*Система MgO–SiO<sub>2</sub>*. Встановлено, що тривалість гелеутворення залежить від концентрації вихідних реагентів, аніонного залишку солей магнію та рН розчинів (табл. 1). Найбільш ефективним реагентом для введення іонів Mg<sup>2+</sup> є кристалогідрат магнію ацетату Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, оскільки порошок після сушіння гелю є рентгеноаморфним, а тривалість гелеутворення найменша. Так при зміні концентрації вихідного розчину на основі Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O від 1 до 0,5 моль/л тривалість гелеутворення збільшується від 10 до 65 хв за максимального значення рН 6,78. Для подальших досліджень вибрано розчин Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O з концентрацією 0,7 моль/л.

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

Магнійвмісний компонент	$c$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\tau_{\text{гел}}$ , доби
Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1	10 хв
	0,7	45 хв
	0,5	65 хв
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1	1
	0,7	6
	0,5	8
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	6
	0,7	11
	0,5	14
MgSO <sub>4</sub>	1	3
	0,7	8
	0,5	12

Методом рентгенофазового аналізу встановлено фазовий склад гелю, висушеного за температури (110±5) °С, і порошків, випалених за температур 500–900 °С із кроком 100 °С із витримкою за максимальної температури 2 год. Результати РФА свідчать, що ксерогель як і порошки, випалені за температур 500 і 600 °С, є рентгеноаморфними. Перші ознаки форстеритоутворення характерні для порошків, синтезованих за 700 °С. Збільшення температури випалювання з 700 до 900 °С призводить до збільшення в складі порошку форстериту і наявності незначної кількості периклазу.

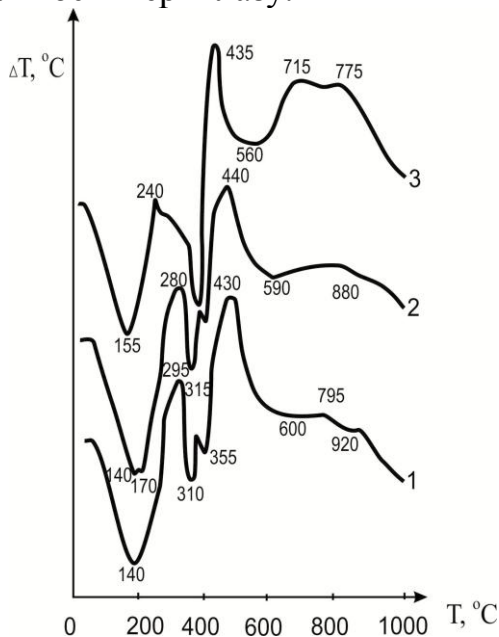


Рис. 1. Криві ДТА ксерогелів:  
 1 – без мінералізатора;  
 2 – із мінералізатором MgF<sub>2</sub>;  
 3 – із мінералізатором H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

Для зниження температури мінералоутворення порошкову суміш активували шляхом введення добавок-мінералізаторів. У роботі як мінералізатори були використані різні за своєю природою флюорвмісні добавки у вигляді магнію фториду MgF<sub>2</sub> та кремнефтористоводневої кислоти H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Досліджено їх ефективність і характер розподілу в матриці. Результатами досліджень встановлено, що при введенні в систему MgO–SiO<sub>2</sub> флюорвмісного мінералізатора, форстеритоутворення спостерігається вже за температури 600 °С. При цьому кількість утвореного форстериту є значно вищою порівняно з порошком, отриманим без мінералізатора.

Згідно диференційно-термічного аналізу (рис. 1) процес кристалізації форстериту закін-

чується за температури 900 °С, а використання як мінералізатора  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  є причиною збільшення екзоэффекту та його зміщення в область нижчих температур. Підтвердженням цього є результати рентгенофазового аналізу, які свідчать про те, що мінералізуюча дія іону  $\text{F}^-$ , який вводиться в склад золю в рідкому стані кислотою  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , є більшою порівняно з  $\text{MgF}_2$ .

Однак слід зазначити, що незважаючи на введення мінералізатора, синтезовані порошки в своєму складі містять незначний вміст периклазу. Встановлено, що вирішальну роль під час отримання монофазного форстеритового порошку мають температура і тривалість випалювання. Оптимальними параметрами синтезу порошку є температура 900 °С з ізотермічною витримкою 3 год. При цьому помітним є суттєве розширення дифракційних максимумів кристалічної фази, що свідчить про дрібнодисперсність порошку (рис. 2).

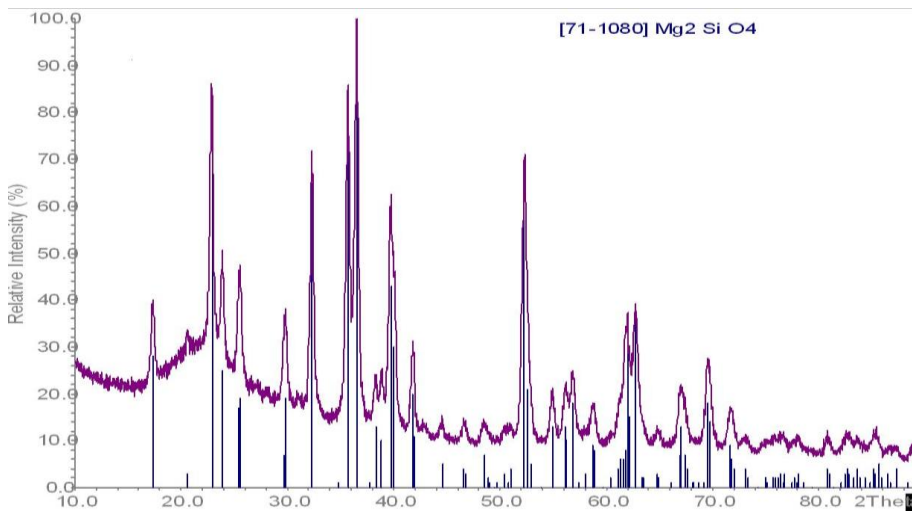


Рис. 2. Дифрактограма порошку форстериту ( $T=900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau=3\text{ год}$ )

Із метою отримання порошку форстериту з вищими електрофізичними властивостями здійснено його модифікування іонами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  та  $\text{Zr}^{4+}$ . Методом РФА підтверджено монофазність отриманих порошків  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Уточнені значення параметрів та об'ємів елементарної комірки порошків форстериту наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри елементарної комірки порошків форстериту

Зразок	Параметри елементарної комірки, Å			V, Å
	a	b	c	
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	4,7569(4)	10,2175(9)	5,9886(5)	291,07(8)
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$	4,7507(3)	10,2034(7)	5,9806(4)	289,90(6)
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Y}^{3+}$	4,7517(2)	10,2099(4)	5,9849(4)	290,35(3)
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Zr}^{4+}$	4,7550(2)	10,2146(5)	5,9847(3)	290,68(4)

Уточнення позицій атомів Mg/Cr, Mg/Y та Mg/Zr показали, що іоні-модифікатори частково заміщають  $\text{Mg}^{2+}$ . У результаті розрахунків, проведених за

допомогою програм структурного аналізу WinCSD, встановлено, що відсотковий вміст іонів Хрому, Ітрію та Цирконію в досліджуваних порошках становить 1.18, 0.59 та 2.47 %(мас.) відповідно. При цьому утворюються тверді розчини заміщення, які відповідають таким формулам:  $Mg_{1,97}Cr_{0,03}SiO_{4+\delta}$ ,  $Mg_{1,99}Y_{0,01}SiO_{4+\delta}$  та  $Mg_{1,96}Zr_{0,04}SiO_{4+\delta}$  відповідно.

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

Наведено результати досліджень спектрів імпедансу модифікованих порошків. Встановлено, що форстерит, модифікований іонами  $Zr^{4+}$ , виявляє найбільше значення об'ємної провідності, яке приблизно в 10 разів перевищує відповідне значення для форстериту  $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}$ .

Отримано частотні залежності  $tg \delta$  діелектричних втрат для  $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}$ ,  $Mg_2SiO_4:Y^{3+}$  та  $Mg_2SiO_4:Zr^{4+}$  (рис. 3). Великі значення діелектричних втрат на низьких частотах пов'язані з процесами релаксації провідності, що узгоджується з попередніми дослідженнями.

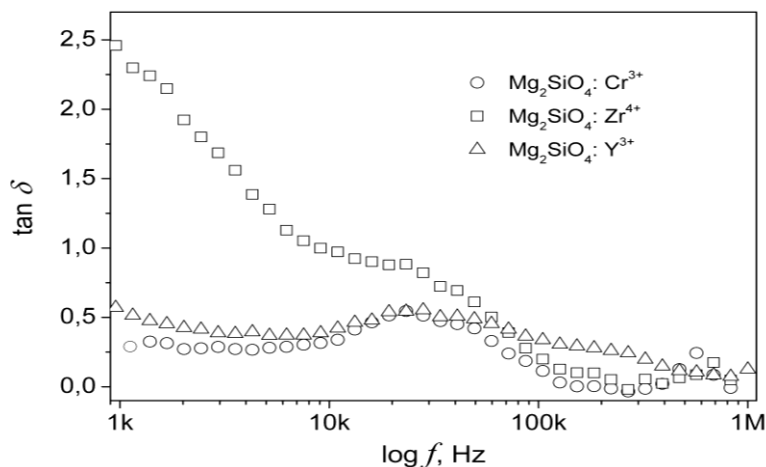


Рис. 3. Частотна залежність  $tg \delta$  діелектричних втрат для модифікованої форстеритової кераміки

*Система  $MgO-Al_2O_3$ .* Особливістю приготування золів системи є присутність в їх складі як гелеутворюючого компоненту цитратної кислоти. Вивчено вплив кількості цитратної кислоти на кристалізаційну здатність ксерогелів системи  $MgO-Al_2O_3$  (мольне співвідношення  $n(Mg^{2+}+Al^{3+}) : n(цк) = 1 : 0,5; 1 : 1$  і  $1 : 1,5$ ). Згідно ДТА початок шпінелеутворення спостерігається за температури 600 °C ( $n(Mg^{2+}+Al^{3+}) : n(цк) = 1 : 1$ ) і зростає до 800 °C при збільшенні цього співвідношення.

Методом РФА, а також повнопрофільним уточненням параметрів кристалічної структури методом Рітвельда, порошки синтезовані за температур 600–1000 °C з ізотермічною витримкою 2 год не є монофазними і містять в своєму складі  $MgAl_2O_4$  і  $MgO$ . Проведеними дослідженнями встановлено, що для отримання монофазної алюмомагнезіальної шпінелі складу  $MgAl_2O_4$  оптимальним є співвідношення  $n(Mg^{2+}+Al^{3+}) : n(цк) = 1 : 1$ , а оптимальними параметрами синтезу порошку – температура 1000 °C з ізотермічною витримкою 3 год, що підтверджено РФА (рис. 4).

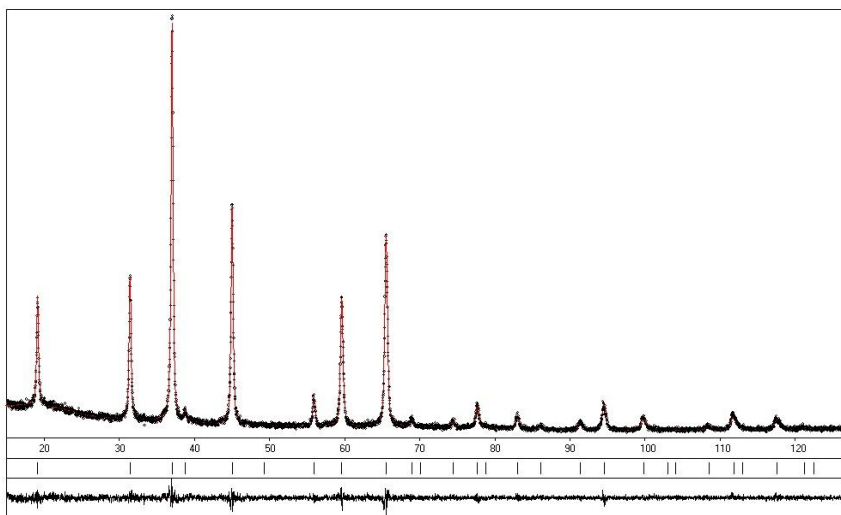


Рис. 4. Дифрактограма порошку шпінелі ( $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=3\text{ год}$ )

Морфологію синтезованого порошку шпінелі було досліджено методами скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії (СЕМ та ПЕМ). Встановлено, що порошок складається з достатньо великих агломератів, які утворені з наночастинок розміром 40–60 нм (рис. 5).

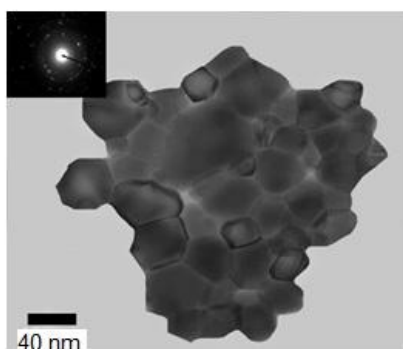


Рис. 5. Мікροфотографія (ПЕМ) порошку шпінелі

Модифікування порошку шпінелі здійснювали іонами  $\text{Cr}^{3+}$  та  $\text{Zr}^{4+}$ . Результатами РСА підтверджено часткове входження іонів  $\text{Cr}^{3+}$  у обидві позиції – і  $\text{Mg}$ , і  $\text{Al}$  з утворенням твердого розчину заміщення складу  $\text{Mg}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{Al}_{1,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_{4+\delta}$ . Іон  $\text{Zr}^{4+}$  входить у структуру шпінелі, заміщуючи тільки  $\text{Mg}^{2+}$  з утворенням твердого розчину складу  $\text{Mg}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{Al}_2\text{O}_{4+\delta}$ . Розміри частинок порошку шпінелі, розраховані за формулою Шеррера знаходяться в межах 47–52 нм.

*Система  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ .* Подібно як і у попередній системі гелеутворюючим компонентом слугувала цитратна кислота при оптимальному співвідношенні  $n(\text{Y}^{3+}+\text{Al}^{3+}) : n(\text{цк}) = 1 : 2$ . У цьому разі спостерігається утворення ітрієвоалюмінієвого гранату (ІАГ) за найменшої температури і порівняно з іншими складами кристалізація відбувається найбільш інтенсивно.

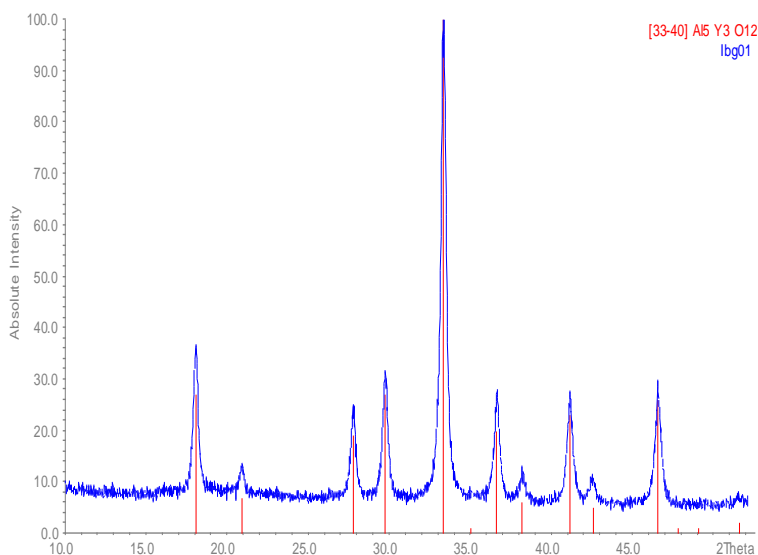


Рис. 6. Експериментальна дифрактограма порошку гранату, порівняна з еталонною дифрактограмою  $Y_3Al_5O_{12}$  із бази даних PDF-2

Оптимальна температура синтезу порошку ІАГ становить  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  з ізотермічною витримкою 2 год. Згідно РФА, а також повнопрофільного уточнення параметрів кристалічної структури методом Рітвельда, всі рефлекси на дифрактограмі зразка, випаленого за температури  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  відповідають структурі гранату (рис. 6).

Модифікування структури гранату здійснювали іонами  $Nd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  та  $Ce^{4+}$ . Порошки, модифіковані іонами  $Nd^{3+}$  та  $Ce^{4+}$  є однофазними і містять одну кристалічну фазу зі структурою ітрієвоалюмінієвого гранату. Порівняння отриманих значень параметрів елементарних комірок між собою та з літературними даними для  $Y_3Al_5O_{12}$  свідчить про входження  $Nd^{3+}$  та  $Ce^{4+}$  у структуру  $Y_3Al_5O_{12}$ . При модифікуванні гранату іонами  $Yb^{3+}$  не вдалося отримати монофазний продукт. Із аналізу кутових залежностей розширення дифракційних максимумів методом Вільямсона-Холла встановлено середні розміри кристалітів  $D$  (табл. 3), які змінюються від 60 нм (немодифікований гранат) до 140 (модифікований  $Ce^{4+}$ ) та 500 нм (модифікований  $Nd^{3+}$ ) і значення мікронапружень  $\langle \epsilon \rangle = \langle \Delta d \rangle / d$  (табл. 3, рис. 7).

Таблиця 3

Фазовий склад, кристалографічні та мікроструктурні характеристики порошків гранату

Вид та вміст модифікуючого іону	Фазовий склад	Параметр комірки, Å	$D$ , нм	$\langle \epsilon \rangle = \langle \Delta d \rangle / d$ , %
-	$Y_3Al_5O_{12}$	12.012(1)	60	0.021
$Nd^{3+}$ , 1.0 %(ат.)	$Y_3Al_5O_{12}$	12.025(1)	495	0.184
$Yb^{3+}$ , 10.0 %(ат.)	$Y_3Al_5O_{12}$ + $Yb_4Al_2O_9$ + $Y_2O_3$			
$Ce^{4+}$ , 0.1 %(ат.)	$Y_3Al_5O_{12}$	12.022(1)	142	0.131
еталонні				
$Y_3Al_5O_{12}$ (PDF 33-40)		12.009		
$Y_3Al_5O_{12}$ (PDF 79-1892)		12.016		

Таке суттєве зростання розмірів кристалітів порівняно із „чистим” гранатом також опосередковано свідчить про входження модифікуючих іонів у структуру  $Y_3Al_5O_{12}$ .

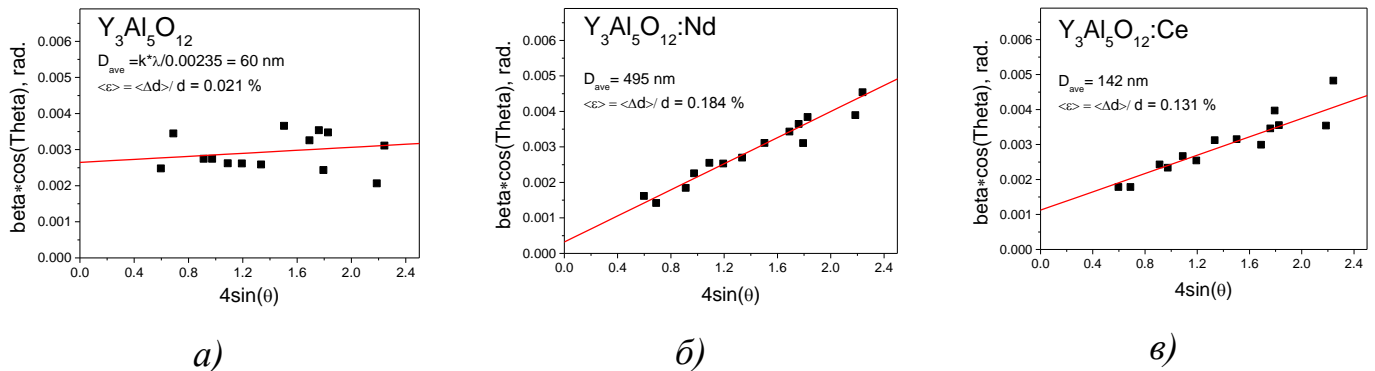


Рис. 7. Аналіз параметрів мікроструктури методом Вільямсона-Холла зразків ІАГ: а) немодифікованого; б) модифікованого  $Nd^{3+}$ ; в) модифікованого  $Ce^{4+}$

**Четвертий розділ** присвячено розробленню технологічних умов золь-гель методу нанокристалічного порошку титану(IV) оксиду, модифікованого Сульфуром. Досліджено властивості титановмісних золів, продуктів їхнього сушіння та випалу залежно від умов синтезу. Досліджено вплив модифікатора на морфологію, структуру та властивості синтезованих порошків. Вивчено закономірності формування поверхні частинок нанокристалічного порошку S-TiO<sub>2</sub>.

Обґрунтовано вибір вихідних матеріалів для синтезу порошку титану(IV) оксиду, модифікованого Сульфуром. Для отримання титановмісних золів запропоновано використовувати титану тетрабутилат (ТБТ) і тіосечовину (ТС). Як розчинники ТБТ використовували етанол, бутанол і воду.

Для синтезу порошку S-TiO<sub>2</sub> розроблено склади (табл. 4), в яких вміст Сульфуру змінювався від 5 до 70 %(мас.). Як свідчать результати досліджень

Таблиця 4

Вміст компонентів для синтезу порошку S-TiO<sub>2</sub>

Склад порошку S-TiO <sub>2</sub> , %(мас.)		Зразок	Вміст компонентів у золі, %(мас.)				
TiO <sub>2</sub>	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

кількість Сульфуру у синтезованому порошку не перевищує 3–5 %(мас.) і не залежить від кількості сульфурвмісного компоненту.

Встановлено, що тільки розчини ТБТ у бутанолі не розшаровуються і є стабільними упродовж тривалого часу. При цьому середній розмір колоїдних частинок титановмісних золів становить 290–300 нм. Слід зазначити, що зміна порядку зливання компонентів для отримання золю не впливає на розмір колоїдних частинок і властивостей порошоків.

Досліджено вплив рН середовища на гелеутворення золів. Для збільшення швидкості гелеутворення необхідним є зменшення рН до 2. В зв'язку з цим, у титановмісний золь вводили кислоти: хлоридну, нітратну, фосфатну і ацетатну. Результатами досліджень встановлено, що хлоридна і нітратна кислоти понижують рН до 2, але не сприяють отриманню однорідного гелю. Решта кислот (фосфорна і ацетатна) не знижують рН. На підставі отриманих результатів зроблено висновок про недоцільність використання підкислюючих агентів у складах титановмісних золів.

Методом ДТА досліджено процеси, що відбуваються під час нагрівання титановмісного золю. Згідно результатів ДТА на кривих досліджуваного золю (рис. 8) 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.

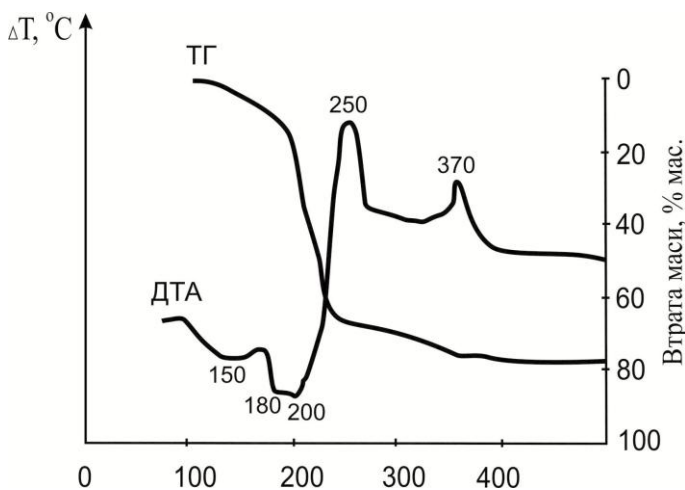


Рис. 8. Дериватограма титановмісного золю

Під час подальшого нагрівання золю спостерігаються два екзо ефекти в області температур 220–480 °С, які, очевидно, викликані термоокисненням органічних залишків із одночасним утворенням кристалічної сполуки. Екзотермічний ефект з максимумом за 250 °С пов'язаний з кристалізацією значно деформованої анатазоподібної структури, а з максимумом за 370 °С – з утворенням менш деформованої анатазоподібної структури.

Особливістю отримання порошоків S-TiO<sub>2</sub> є необхідність поетапного сушіння золю: перший етап – за температури від 20 до 120 °С до отримання пастоподібної суміші, другий етап – за температури 240 °С з отриманням порошоків.

За даними РФА зразки висушених золів за температур 20 і 120 °С близькі за складом. Так, в результаті сушіння золю його продукти містять одну кристалічну сполуку – тіосечовину (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS.



Слід відзначити, що вміст ТС у зразках зменшується із зростанням температури їхнього сушіння. Під час сушіння золю за 240 °С кристали ТС зникають повністю, а натомість з'являється  $\text{TiO}_2$ , що кристалізується у вигляді анатазу, що підтверджується даними ДТА.

Рентгеноемісійний аналіз (РЕА) вказує на присутність Сульфуру у кількості 0,7 %(мас.). Отже, можна припустити, що в інтервалі температур від 120 до 240 °С відбувається кристалізація анатазу з одночасним входженням в його структуру Сульфуру. При цьому виявлено, що частинки порошки S- $\text{TiO}_2$ , отримані на основі золів із використанням як розчинника бутанолу, характеризуються меншим ступенем агломерації і більш рівномірним розподілом частинок за розмірами порівняно з етанолом і водою.

Згідно з результатами SEM частинки висушених золів мають форму сфер із середнім діаметром 300 нм (рис. 9).

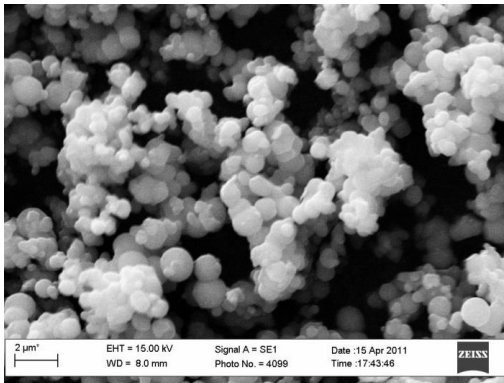
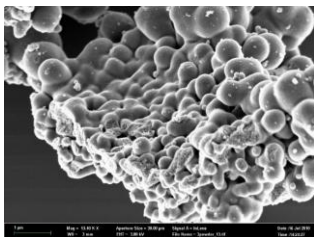


Рис. 9. Мікрофотографія (SEM) зразка золю 1-9 ( $T_{\text{суш}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{суш}} = 1 \text{ доба}$ )

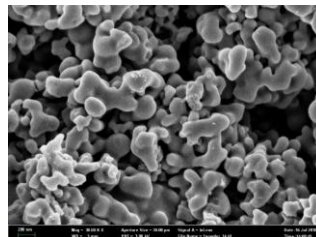
Із метою вивчення впливу умов сушіння на величину і характер питомої поверхні порошків перший етап сушіння (випаровування) золів здійснювали за трьома режимами:

- режим 1 – природне звітрювання золів ( $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau=4 \text{ доби}$ );
- режим 2 – термічне оброблення золів з одночасним перемішуванням і нагріванням ( $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau=1 \text{ доба}$ );
- режим 3 – гідротермальне оброблення золів в автоклаві ( $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=1,461 \text{ атм}$ ,  $\tau=1 \text{ доба}$ ).

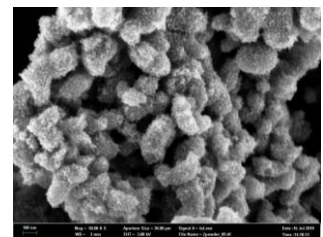
Результатами досліджень встановлено, що випаровування золів за режимами 2 і 3 приводить до отримання порошку з найбільш розвинутою поверхнею частинок (рис. 10) та сприяє вищому ступеню імплантації Сульфуру в поверхневі шари  $\text{TiO}_2$ .



а)



б)



в)

Рис. 10. Мікрофотографії порошків S- $\text{TiO}_2$  ( $T_{\text{суш}}=500 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

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

РФЕС підтверджує наявність Сульфуру у вигляді сполук типу  $\text{MeSSMe}$  та  $(\text{MeOS})_2$ , що дає змогу стверджувати про утворення зв'язків  $\text{Ti-O-S}$  або  $\text{Ti-S-O}$  ще на стадіях приготування і сушіння золів. При цьому вміст елементів, зокрема, Сульфуру, у зразках, отриманих за обома режимами, практично однаковий.

Встановлено, що вирішальну роль під час отримання нанорозмірного порошку  $\text{S-TiO}_2$ , фазовий склад якого відповідає структурі анатазу, мають температура і тривалість випалювання. Слід зазначити, що для визначення оптимального режиму випалювання слугували не тільки фазовий склад порошку, але й вміст Сульфуру (табл. 5), розмірність і форма частинок  $\text{S-TiO}_2$ .

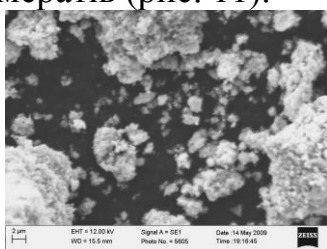
Таблиця 5

Залежність вмісту Сульфуру від температури випалювання порошків  $\text{S-TiO}_2$  ( $\tau=1$  год)

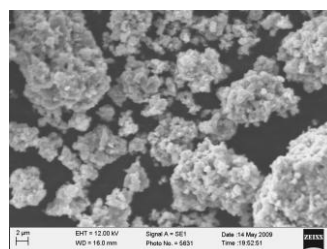
Зразок	Вміст Сульфуру %(мас.) залежно від температури випалювання ( $^{\circ}\text{C}$ )			
	400	500	600	700
1-8м*	0,38	0,30	0,18	0,05
1-8а**	0,49	0,41	0,21	0,13
1-7м	0,48	0,33	0,23	0,06
1-7а	0,58	0,53	0,27	0,14
1-6м	0,46	0,38	0,25	0,07
1-6а	0,65	0,58	0,30	0,16
1-5	0,32	0,21	0,17	0,08
1-3	0,40	0,27	0,18	0,12
1-2	0,45	0,32	0,21	0,14
1-1	0,49	0,51	0,29	0,14

\* – зразки, золі яких випаровувались за режимом 2; \*\* – зразки, золі яких випаровувались за режимом 3

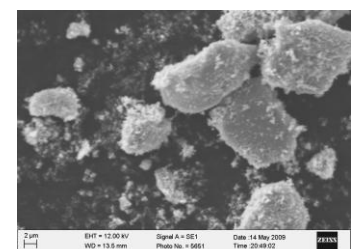
Виявлено, що форма агломератів порошку  $\text{S-TiO}_2$  залежить від вмісту органічних речовин у титановмісних золях, а наявність чітко виражених наночастинок – від типу стадії випаровування. Отримані результати дозволяють стверджувати, що із зростанням температури випалювання і вмісту Сульфуру в порошках спостерігається тенденція до агломерування частинок і зростання розмірів агломератів (рис. 11).



а)



б)



в)

Рис. 11. Мікрофотографії порошків  $\text{S-TiO}_2$ . Температура випалювання ( $^{\circ}\text{C}$ ): а) 500; б) 600; в) 700

Проведеними дослідженнями встановлено, що оптимальними параметрами синтезу порошків S-TiO<sub>2</sub> є температура випалювання 500 °С з ізотермічною витримкою 1 год.

Згідно з РФА порошки TiO<sub>2</sub> і модифіковані S-TiO<sub>2</sub> є монофазними і містять одну кристалічну фазу зі структурою анатазу (рис. 12).

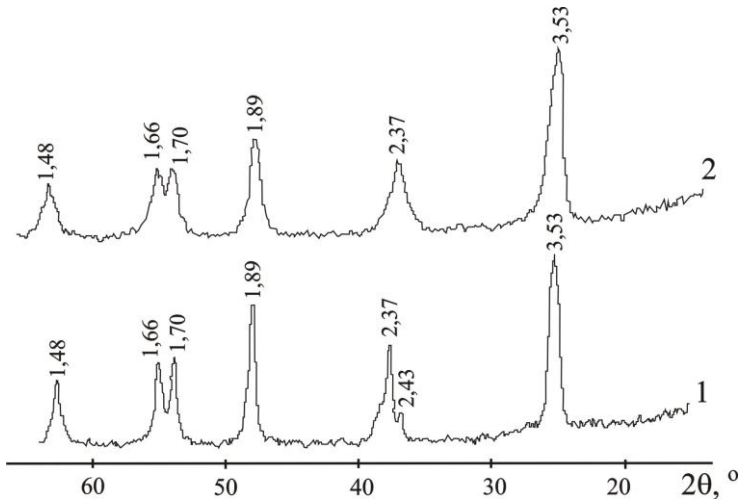
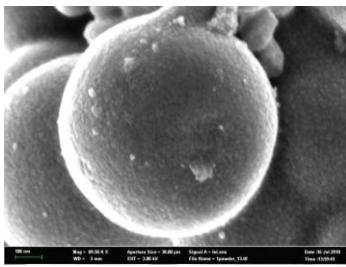
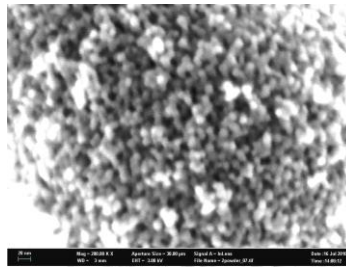


Рис. 12. Дифрактограми порошків ( $T_{\text{вип}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  
1 – TiO<sub>2</sub>; 2 – S-TiO<sub>2</sub>

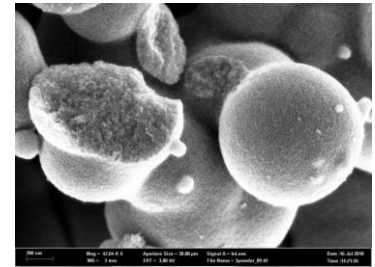
Вивчено вплив складу порошків і режимів випаровування на розмір і форму частинок. Результатами СЕМ встановлено, що порошки, отримані із золів за режимом 3, утворюються зі сфер діаметром близько 1 мкм, які складаються із чітко виражених наночастинок (рис. 13). У випадку термічного оброблення золів з одночасним перемішуванням і нагріванням сфери є більш щільні, наночастинок зрощені між собою, що, своєю чергою, призводить до зменшення величини питомої поверхні синтезованого порошку.



а)



б)



в)

Рис. 13. Мікροфотографії порошків S-TiO<sub>2</sub>: а) 1-бм; б, в) 1-ба

Досліджено, що за умов низького вмісту Сульфуру у S-TiO<sub>2</sub> сферична форма частинок зберігається. Проте підвищення вмісту Сульфуру у складах порошків понад 0,50 %(мас.) призводить до їхньої деформації з утворенням хаотичних і неправильних многогранників. Виняток становить зразок 1-ба з сферичними частинками, для якого вміст Сульфуру у складі порошку становить 0,58 %(мас.). Таку відмінність можна пов'язати з наявністю органічного залишку в складах золів, який вигорає під час термічного оброблення.

Порівняння отриманих значень параметрів елементарних комірок порошків чистого  $\text{TiO}_2$  та  $\text{TiO}_2$ , модифікованого Сульфуром, уточнені повнопрофільним методом Рітвельда, свідчить про заміщення в кристалічній решітці анатазу атомів Оксигену або Титану Сульфуром (табл 6).

Таблиця 6

Результати РСА порошків  $\text{TiO}_2$  і  $\text{S-TiO}_2$ 

Зразок	Середній розмір кристалів, нм		$\epsilon$ , %	Параметри кристалічної решітки			
	$D_{Sch}$	$D_{W-H}$		a, Å	c, Å	c/a	V, Å
$\text{TiO}_2$	16	29	0,401	3,786	9,505	2,5105	136,25
$\text{S-TiO}_2$	19	25	0,136	3,783	9,513	2,5145	136,17
еталонні							
$\text{TiO}_2$	-	-	-	3,789	9,495	-	-
$\text{S-TiO}_2$	-	-	-	3,790	9,503	-	-

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

Розміри частинок порошку, розраховані за формулою Шеррера становлять 16 нм (для чистого  $\text{TiO}_2$ ) і 19 нм (для  $\text{TiO}_2$ , модифікованого Сульфуром). Деяко більшими є середні розміри кристалітів  $D$ , визначені із аналізу кутових залежностей розширення дифракційних максимумів методом Вільямсона-Холла, які змінюються від 29 нм (для чистого  $\text{TiO}_2$ ) до 25 (для  $\text{TiO}_2$ , модифікованого Сульфуром).

Методами РФЕС (табл. 7) і РЕА (табл. 8) визначено склад поверхні зразків  $\text{S-TiO}_2$ . Встановлено, що найвищий вміст Сульфуру у поверхневому шарі і на глибині 1–3 мкм характерний для зразків, золі яких випаровувались в автоклаві (1-8а, 1-7а).

Таблиця 7

Атомні концентрації елементів у поверхневому шарі частинок порошку  $\text{S-TiO}_2$ 

Зразок	Атомна концентрація елементу, %(ат.)				Ti/S
	C	O	Ti	S	
1-8а	28,2	50,7	17,9	3,2	5,59
1-7а	20,4	56,7	18,9	4,0	4,73
1-6м	30,3	50,0	16,8	2,8	6,0

Таблиця 8

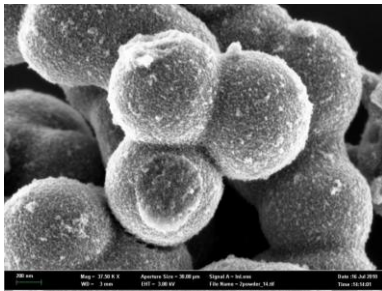
Атомні концентрації елементів у об'ємі порошку  $\text{S-TiO}_2$ \*

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

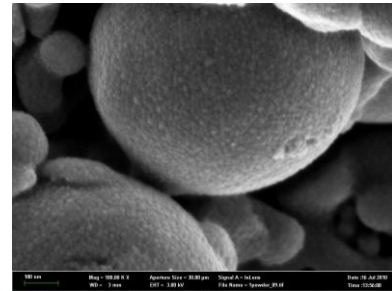
\*без врахування Карбону

Згідно з РЕА ( $Ti/S \sim 60-80$ ) елементний склад порошоків у шарі товщиною 1–3 мкм кардинально відрізняється від складу поверхні за даними РФЕС ( $Ti/S \sim 4-6$ ). Тому можна припустити, що сульфурвмісні частинки сегрегують до поверхні частинок  $TiO_2$ .

На підставі проведених досліджень можна стверджувати, що модифікування частинок  $TiO_2$  Сульфуром здійснюється за такою схемою. До поверхні кристалів анатазу діаметром  $\sim 20$  нм сегрегують сульфурвмісні частинки діаметром  $\sim 10$  нм. Утворені глобули формують наноструктуровані сфери з середнім діаметром близько 1 мкм. Висунуті припущення підтверджені результатами СЕМ порошоків S- $TiO_2$  (рис. 14).



а)



б)

Рис. 14. Мікрофотографії порошоків S- $TiO_2$ : а) 1-6а, б) 1-6

Результати визначення питомої поверхні порошоків свідчать про те, що її значення зростає доти, поки сульфурвмісні частинки не утворять щільний шар на поверхні кристалів анатазу. Слід також зазначити, що для більшості зразків, золі яких обробляли за гідротермальних умов в автоклаві, величина питомої поверхні суттєво вища, порівняно з іншими зразками. Максимальне значення величини питомої поверхні порошку S- $TiO_2$  становить  $117 \text{ м}^2/\text{г}$ .

У зв'язку з тим, що фотокаталітичні властивості порошоків залежать як від величини питомої поверхні, так і від вмісту Сульфуру, то основним критерієм для кінцевого вибору оптимального складу порошоків, технології і режиму синтезу слід вважати результати оцінки фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків.

Для визначення краю поглинання синтезованого нанопорошку S- $TiO_2$  було знято УФ-спектри поглинання у діапазоні хвиль 200–800 нм. Згідно зі спектром (рис. 15) край поглинання порошку S- $TiO_2$  рівний 420 нм, тобто край поглинання S- $TiO_2$  зсунутий у видимий діапазон.

Додатково знімалися спектри відбивання в діапазоні світлових хвиль 300–700 нм. Зі спектру (рис. 16) видно, що край поглинання порошку  $TiO_2$  відповідає хвилі з довжиною 330 нм, тоді як для порошку S- $TiO_2$  немає чіткого порогу світлопоглинання, але зсув у видиму область помітний.

Із метою здійснення фотокаталітичних реакцій і проведення фотокаталізу в динамічному режимі запропоновано синтезувати фотокаталізатор у вигляді плівки на основі органічних сполук із подальшим нанесенням на поверхню. Підтверджено активність отриманих гелів на основі синтезованих порошоків у деструкції барвників родаміну Б та метиленового синього під дією видимого світла.

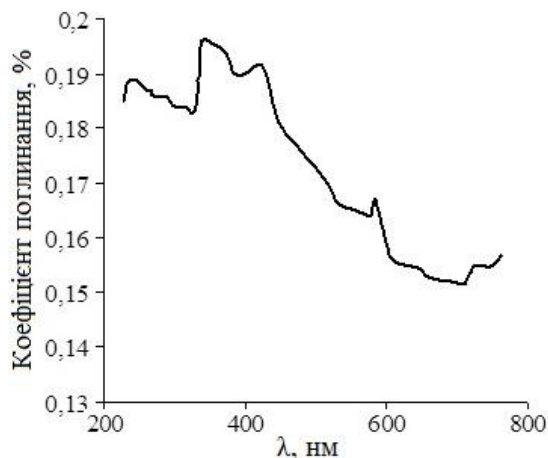


Рис. 15. Спектр поглинання порошку  $S\text{-TiO}_2$

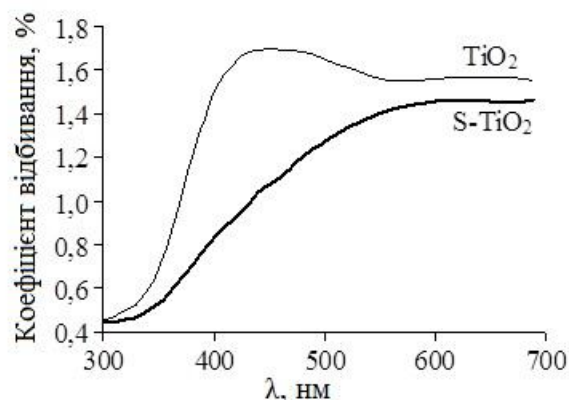


Рис. 16. Спектри відбивання порошків  $\text{TiO}_2$  і  $S\text{-TiO}_2$

У п'ятому розділі наведено результати розроблення технології модифікованого порошку магнію гідросилікату (МГС), вивчено механізм адсорбційно-молекулярного модифікування МГС полівінілпіролідом (ПВП), досліджено вплив ПВП-силікатного наповнювача на структуру та властивості композиційного матеріалу.

Порошок МГС отримували в рідкій фазі методом осадження з натрієвого рідкого скла ( $n=1,5; 2; 2,5; 3$ ) дією на нього магнію хлорид гексагідрату  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $c=1$  моль/л) при співвідношенні сіль магнію : рідке скло (об. ч.) від 1 : 0,33 до 1 : 3. У результаті досліджень встановлено, що для найповнішого перебігу реакції і максимального утворення магнію гідросилікату оптимальним є співвідношення 1 : 2. При цьому склад порошку є стабільним, співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  знаходиться в межах 2,0–2,5, а структура порошку рентгеноаморфна.

Особливий ефект використання магнію гідросилікату як наповнювача полімеркомпозиційного матеріалу досягається у випадку модифікування його поверхні водорозчинним полімером, що містить в своєму складі функційноактивні групи. Серед досліджуваних сполук найбільшу здатність до комплексоутворення з силікатними групами проявив полівінілпіролідон (ПВП). Встановлено, що механізм модифікування порошку та ступінь модифікування залежить від способу введення ПВП в систему. В зв'язку з цим, модифікування магнію гідросилікату ПВП проводили двома різними методами:

1. Механічним перемішуванням порошків МГС та ПВП (5 %(мас.)) в твердому стані (режим 1);

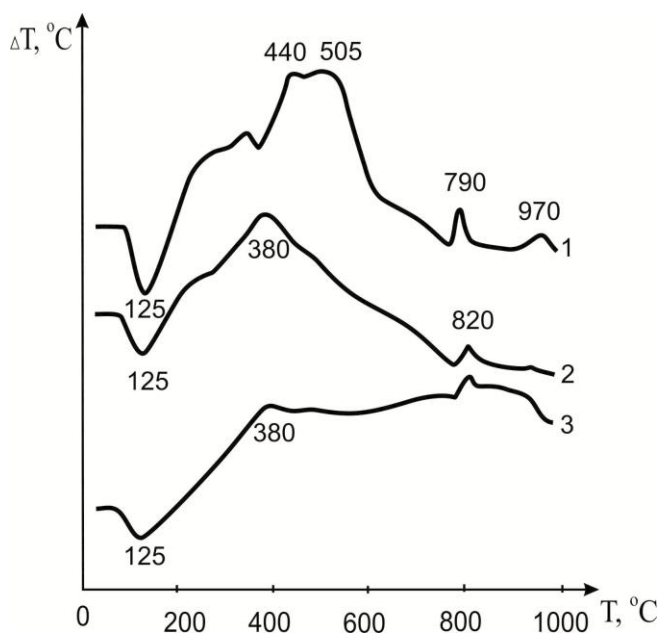
2. Співосадженням у розчині. Концентрація полімеру в розчині змінювалась від 0,05 до 0,35 осн.-моль/л. Змішування компонентів проводили за двома режимами:

а) до рідкого скла поступово доливали розчин солі магнію з подальшим введенням розрахованої кількості ПВП (режим 2);

б) ПВП розчиняли в рідкому склі з подальшим поступовим доливанням розчину солі магнію (режим 3).

Результати досліджень свідчать про доцільність введення ПВП в систему під час осадження компонентів (режим 2 і 3). 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, що, очевидно, пов'язано з утворенням проміжного циклічного комплексу, а також міжмолекулярними взаємодіями між карбаматними групами ПВП та функційними групами рідкого скла.



Таке сумісне осадження ПВП і рідкого скла під дією солі магнію призводить до утворення ПВП-силікатного матеріалу, який за властивостями суттєво відрізняється від матеріалу на основі суміші ПВП і порошку магнію гідросилікату (режим 1), що підтверджено результатами дериватографічного аналізу (рис. 17).

*Рис. 17. Дериватограми  
ПВП-силікатних матеріалів:  
1 – режим 1; 2 – режим 2; 3 – режим 3*

Для матеріалу, отриманого механічним перемішуванням порошків МГС та ПВП, в області температур 125–130 °С спостерігається значний ендотермічний ефект, обумовлений виділенням фізично-зв'язаної води. Для матеріалів, отриманих співосадженням у розчині, пік є розширеним, що можна пояснити міжмолекулярними взаємодіями між функційними групами ПВП та рідкого скла і утворенням спільних гідратних комплексів між ними. Підтвердженням таких взаємодій є зміщений в область вищих температур екзотермічний пік за 375–385 °С (режим 2 і 3). Очевидно, що в результаті осадження компонентів системи утворюється матеріал, в якому макромолекули ПВП не тільки адсорбовані на поверхні частинок, але й рівномірно розподілені всередині каркасу матеріалу.

Результати ЕМА свідчать про те, що отримані модифіковані порошки за режимом 1 відзначаються значною неоднорідністю структури та полідисперсністю частинок, мають місце окремі включення ПВП (рис. 18). При цьому, розмір утворень становить 40–600 нм. Введення ПВП на стадії отримання МГС (режим 2) приводить до утворення однорідної структури з розміром окремих частинок сферичної форми 60–70 нм, а їхніх агрегатів – 300–400 нм. Слід відзначити, що порошок, отриманий за режимом 3, характеризується дещо більшим розміром первинних частинок – 80–90 нм і агрегатів – 600–700 нм. При цьому окремі фази, які збагачені макромолекулами ПВП, відсутні.

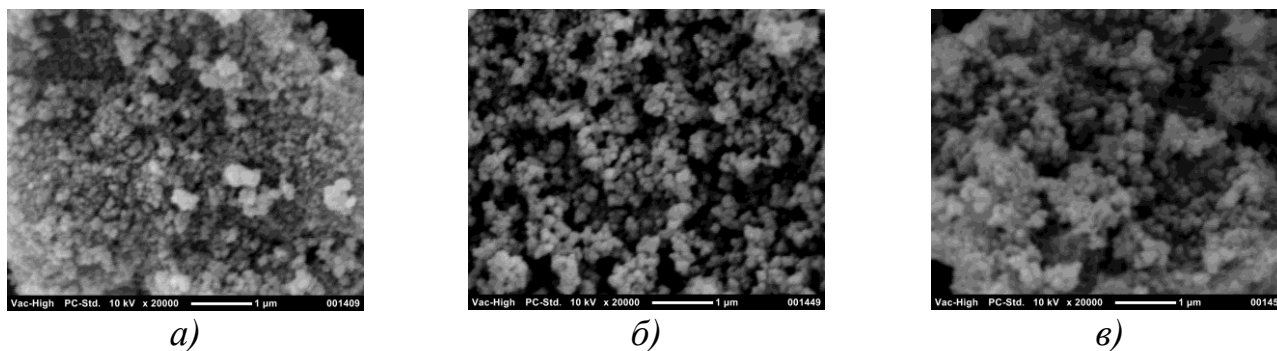


Рис. 18. Мікрофотографії порошків МГС, модифікованих за режимом:  
а – 1; б – 2; в – 3

Можна стверджувати, що первинні частинки МГС–ПВП формуються на початкових стадіях процесу осадження із золю рідкого скла та макромолекул полімеру під дією солі магнію. Оскільки розміри клубків ПВП в розчині натрієвого рідкого скла в декілька раз перевищують розмір частинок золю рідкого скла, 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. Зокрема, методом ІЧС підтверджено, що внаслідок модифікування порошку магнію гідросилікату ПВП зменшується кількість ОН-груп, зростає кількість валентних коливань Mg-O, що пов'язано з деформованістю октаєдрів MgO<sub>6</sub>. Крім того, виявлені характерні для ПВП смуги поглинання в області 1670–1635 см<sup>-1</sup>, 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 600–650 см<sup>-1</sup>.

Лиття під тиском композиційних матеріалів на основі поліпропілену (ПП) і модифікованого МГС приводить до утворення матеріалу з поліморфною кристалічною структурою.

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, отриманим за режимом 3. 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 СН<sub>3</sub>-групами, так і з макромолекулами ПП інтенсивно впливають на надмолекулярні утворення і при цьому самі стають додатковими зародками центрів кристалізації, а також змінюють розміри кристалітів.

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. 19).

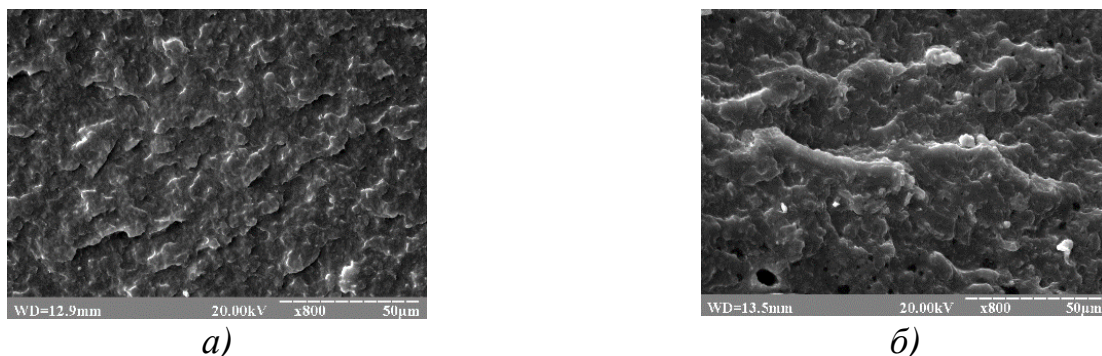


Рис. 19. Мікрофотографії композиційного матеріалу на основі ПП і наповнювача (2,5 %(мас.)):  
а) немодифікований; б) модифікований за режимом 3

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. 18, а). У композиційних матеріалах, які містять додатково ПВП (рис. 18 б), 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.

Морфологічні зміни під від впливом ПВП-силікатного наповнювача позначаються на фізико-механічних властивостях ПКМ. Результати досліджень границі міцності ( $\sigma_p$ ) під час розтягування та відносне видовження ( $\epsilon_p$ ) під час розривання, а також значення поверхневої твердості до (F) і після (F<sub>T</sub>) термообробки для композитів на основі ПП і МСГ залежно від природи наповнювача наведено в табл. 9.

Таблиця 9

Фізико-механічні властивості композитів на основі ПП і МСГ

№з/п	Вид наповнювача	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	F, МПа	F <sub>T</sub> , МПа
1	Без наповнювача	31,6	440	175	180
2	Немодифікований МГС	37,8	170	192	198
3	МГС термооброблений за 400 °С	47,5	155	205	208
4	МГС, модифікований за режимом 1	44,3	85	203	205
5	МГС, модифікований за режимом 3	51,5	120	215	217

Отже, у результаті проведених досліджень 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 %.

У шостому розділі наведено результати виробничих випробувань модифікованих нанодисперсних порошків форстериту, шпінелі, ітрієвоалюмінієвого гранату, титану(IV) оксиду, магнею гідросилікату.

Випробування, проведені на ТзОВ “Стеліт” (м. Львів) та ВАТ “Рівненський радіотехнічний завод” (м. Рівне), показали, що розроблені порошки, є придатними для виготовлення радіо- й електромікродеталей. Випробування зразків форстериту та алюмомагнезійної шпінелі, модифікованих іонами  $\text{Cr}^{3+}$ , на НВП “Карат” (ДП ВАТ “Концерн-електрон”) (м. Львів) показують придатність їх до використання в оптоелектроніці та лазерній техніці завдяки проявленим люмінесцентним властивостям на довжині хвилі 694 нм за кімнатної температури. Свідченням цього є наявність на спектрах (рис. 20) двох широких смуг із максимумами за 425 та 555 нм. Така кераміка має практичне застосування завдяки прозорості в діапазоні довжин хвиль 200–370 нм.

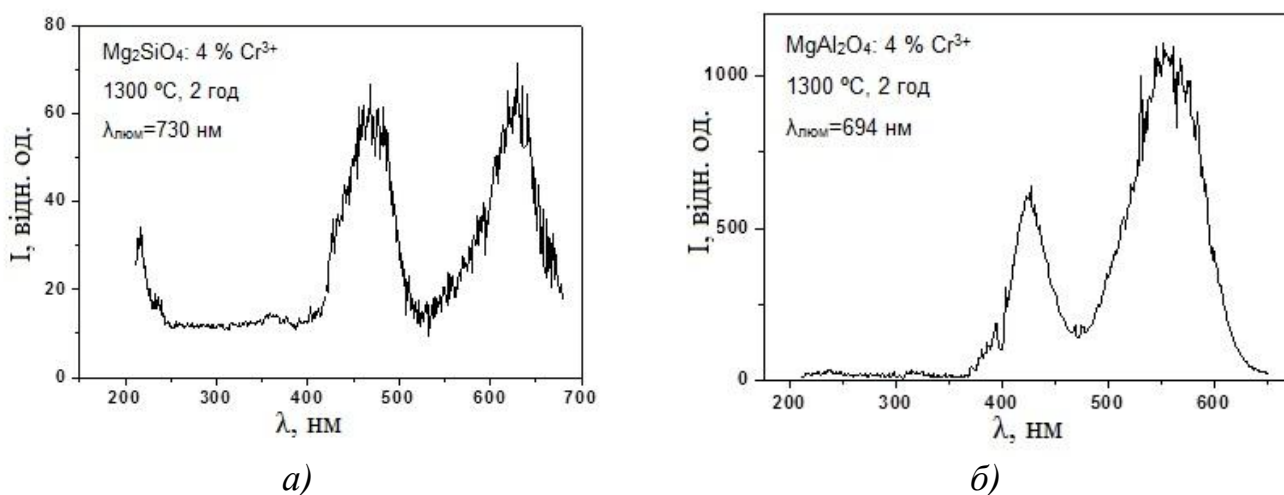


Рис. 20. Спектри збудження зразків, модифікованих іонами  $\text{Cr}^{3+}$ :  
 а)  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (реєстрація люмінесценції на довжині хвилі 730 нм за  $T = 295 \text{ K}$ );  
 б)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (реєстрація люмінесценції на довжині хвилі 694 нм за  $T = 295 \text{ K}$ )

Розроблені нанопорошки титану(IV) оксиду, модифіковані Сульфуром (S-TiO<sub>2</sub>) мають не тільки економічну значимість як результат розробленої технології, але і екологічну ефективність та важливу роль для здоров'я людей.

Оцінено фотокаталітичні властивості синтезованих порошків у процесах окиснення – фотодеградації органічних барвників та газофазового розкладання органічних сполук.

Зразки синтезованих нанокристалічних порошків S-TiO<sub>2</sub> 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.

Розроблений порошок S-TiO<sub>2</sub> випробувано як фотокаталізатор для очищення води у баклабораторії ДЗ “Підгаєцька санітарно-епідеміологічна станція”. У результаті

очищення води порошком S-TiO<sub>2</sub> встановлено, що вона відповідає усім вимогам і придатна для споживання.

Фотокаталітичні дослідження показали, що швидкість газофазового розкладання летких органічних сполук за участі зразків синтезованих порошків відбувається швидше порівняно з використанням комерційного фотокаталізатора Degussa P25.

Проведені економічні розрахунки свідчать про економічну ефективність використання розробленого фотокаталізатора S-TiO<sub>2</sub>, вартість якого порівняно з вартістю комерційного фотокаталізатора Degussa P25 є у 10 разів менша.

Порошок магнію гідросилікату, модифікований ПВП, був використаний як наповнювач полімерних композитів в умовах ТзОВ “Промислові Системи” та ТОВ “ВІКНАЛЕНД”.

Так у виробничих умовах ТзОВ “Промислові Системи” виготовлено вироби теплотехнічного призначення литтям під тиском із 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.

Отримані вироби відповідають усім вимогам ГОСТів і відзначаються високою відтворюваністю розмірів.

Розроблено системний підхід та обґрунтовано вибір 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 із підвищеними фізико-механічними властивостями 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.

У додатках приведені результати рентгеноструктурного аналізу для чистих та модифікованих порошків форстериту, шпінелі, титану(IV) оксиду, акти виробничих випробувань форстеритового та шпінелевого модифікованих порошків, акт виробничих випробувань форстеритової та шпінелевої кераміки, кінетичні криві газофазового окиснення етанолу під дією УФ світла з використанням комерційного та синтезованих порошків, акт випробувань порошку S-TiO<sub>2</sub> як фотокаталізатора для очищення питних вод від бактерій групи кишкових паличок, акти випробувань полімеркомпозиційного матеріалу з використанням як наповнювача модифікованого магнію гідросилікату.

## 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<sub>2</sub> 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<sup>-</sup> через рідкий агент, зокрема кислотою H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

3. За даними РСА в структурі форстериту і шпінелі встановлено гетеровалентне ізоморфне заміщення іонів Mg<sup>2+</sup> і Al<sup>3+</sup> іонами Cr<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> з утворенням твердих розчинів складу Mg<sub>1,97</sub>Cr<sub>0,03</sub>SiO<sub>4+δ</sub>, Mg<sub>1,99</sub>Y<sub>0,01</sub>SiO<sub>4+δ</sub>, Mg<sub>1,96</sub>Zr<sub>0,04</sub>SiO<sub>4+δ</sub>, Mg<sub>0,96</sub>Cr<sub>0,04</sub>Al<sub>1,94</sub>Cr<sub>0,06</sub>O<sub>4+δ</sub> і Mg<sub>0,98</sub>Zr<sub>0,02</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4+δ</sub>. 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  $Mg_2SiO_4:Zr^{4+}$ , яка майже в 10 разів перевищує  $\sigma$  для зразків  $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}$ . Встановлено, що значний вплив на цю величину мають форма та розмір зерен.

5. Вперше досліджено вплив технологічних умов синтезу нанокристалічних порошків S-TiO<sub>2</sub> 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  $\sim 1$  мкм. Імплантація структури TiO<sub>2</sub> Сульфуром відбувається в поверхневих шарах порошків товщиною  $\sim 5$  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-TiO<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub>, 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-TiO<sub>2</sub> зсунутий у видимий діапазон спектру порівняно з чистим TiO<sub>2</sub>. Золь-гель порошки S-TiO<sub>2</sub> характеризуються високою активністю в фотокаталітичних процесах окиснення. Так швидкість розкладання етанолу під дією УФ світла для синтезованих порошків S-TiO<sub>2</sub> є значно вищою (8,8–11,8 моль/хв), ніж для комерційного Degussa P25 (2,7 моль/хв).

Отриманий S-TiO<sub>2</sub> 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 MgCl<sub>2</sub>. 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  $\text{Cr}^{3+}$  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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Луцюк І. В. Термічний аналіз ксерогелів системи  $\text{MgO-SiO}_2$  / 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. (Здобувачем здійснено аналіз впливу іонів  $F^-$  на форстеритоутворення, сформульовано закономірності зміни структури).

2. Луцюк І. В. Термообробка гель-порошків системи  $\text{MgO-SiO}_2$  / 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. (Здобувачем визначено основні чинники впливу властивостей розчинів на процес форстеритоутворення).

3. Структурні перетворення порошку форстериту в присутності йонів  $\text{Cr}^{3+}$  / 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. (Здобувачем досліджено процеси, що відбуваються в системі  $\text{MgO-SiO}_2$  під час термообробки та узагальнено здобуті результати)

4. Луцюк І. В. Алюомагnezіальна 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. (Здобувачем здійснено синтез алюомагnezіальної шпінелі та досліджено взаємозв'язок впливу температури та співвідношення  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  на фазовий склад шпінелі).

5. Вахула Я. І. Легування керамічного порошку системи  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  йонами  $\text{Cr}^{3+}$  / Я. І. Вахула, І. Д. Борщишин, І. В. Луцюк // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2010. – №110. – С. 97–101. (Здобувачем здійснено розрахунок параметрів кристалічної структури шпінелі повнопрофільним методом Рітвельда)

6. 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.

7. Луцюк І. В. Технологічні особливості одержання високодисперсних порошків магнію гідросилікату / І. В. Луцюк, Я. І. Вахула // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2011. – № 700 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 318–321. *(Здобувачем розроблена технологія отримання високодисперсного порошку магнію гідросилікату).*

8. 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. *(Здобувачем вивчено вплив кількості geleутворюючого компонента на кристалізаційну здатність ксерогелів системи  $Y_2O_3-Al_2O_3$  та узагальнено отримані результати).*

9. 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. *(Здобувачем вивчено можливість використання титану(IV) оксиду, модифікованого сіркою, як електродний матеріал для літійонних джерел струму).*

10. 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. *(Здобувачем запропоновано способи модифікування порошку магнію гідросилікату і узагальнено здобуті результати).*

11. Технологічні аспекти одержання нанодисперсних порошків 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. *(Здобувачем розроблено технологічні умови золь-гель методу отримання нанодисперсних монофазних порошків ітрієвоалюмінієвого гранату).*

12. Луцюк І. В. Дослідження структури модифікованих нанодисперсних золь-гель порошків алюмоітрієвого гранату / І. В. Луцюк, І. Д. Борщишин // Зб. наук. праць ПАТ «УкрНДІ Вогнетривів ім. А. С. Бережного». – 2012. – № 112. – С. 163–168. *(Здобувачем досліджено фазовий склад та розраховано параметри кристалічної структури модифікованих ітрієвоалюмінієвих порошків).*

13. 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. *(Здобувачем досліджено вплив модифікованого порошку магнію гідросилікату на деформаційні властивості поліпропілену).*

14. 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. *(Здобувачем вивчено вплив модифікованого магнію гідросилікату на процес кристалізації полімерного композиту).*

15. Бесага Х. С. Особливості технології порошків S-TiO<sub>2</sub> 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. (Здобувачем розроблено оптимальні технологічні умови золь-гель синтезу порошків титану(IV) оксиду, модифікованого сіркою).

16. 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. (Здобувачем запропоновано метод отримання порошку титану (IV) оксиду, модифікованого сіркою за золь-гель технологією та досліджено його фотокаталітичні властивості). (Index Copernicus)

17. Вахула Я. И. Исследование модификации структуры порошка форстерита фтор-ионами / Я. И. Вахула, И. Д. Борщишин, И. В. Луцюк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харків : Технологічний центр. – 2010. – № 1/6 (43). – С. 56–59. (Здобувачем узагальнено результати досліджень мінералізуючої дії іонів флюору на процеси кристалізації в системі MgO–SiO<sub>2</sub>). (Index Copernicus)

18. 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. (Здобувачем узагальнено особливості синтезу порошку титану(IV) оксиду, модифікованого сіркою, золь-гель методом та вивчено поверхневий склад наночастинок). (Scopus)

19. 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. (Здобувачем досліджено вплив модифікуючого агента (сірки) на формування поверхневої структури порошків S-TiO<sub>2</sub> і вивчено їхні властивості). (Scopus)

20. 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. (Здобувачем досліджено модифікуючу дію полівінілпіролідону (ПВП) на морфологічні особливості порошку магнію гідросилікату і вивчено механізм модифікування). (Scopus)

21. Вахула Я. И. Влияние величины pH 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. (Здобувачем розроблено склади розчинів та встановлено вплив аніонного залишку солі на швидкість гелеутворення).

22. Синтез алюмомагнезимальной 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. (Здобувачем розроблена технологія отримання високодисперсного порошку шпинелі цитратно-гелевим методом).

23. 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. (Здобувачем досліджено вплив складу вихідної



суміші на якісні характеристики порошку титану (IV) оксиду, модифікованого сіркою).

24. Вахула Я. И. Керамические оксидные порошки. Синтез и основы их модифицирования / Я. И. Вахула, И. В. Луцюк, И. Д. Борщисин [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – М. : Меттекс. – 2013. № 7–8. – С. 37–42. (Здобувачем здійснено аналіз вибору способу модифікування та модифікуючого агенту для отримання порошків із заданими властивостями).

25. Sol-Gel-Prepared Nanoparticles of Mixed Praseodymium Cobaltites-Ferrites [Electronic resource] / O. Pekinchak, L. Vasylechko, I. Lutsyuk, Ya. Vakhula, Yu. Prots, W. Carrillo-Cabrera // Nanoscale Research Letters (2016). – Available online 9 February 2016. – Режим доступу до журн.:

<http://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-016-1295-y>  
(Здобувачем досліджено механізм ізоморфного заміщення в системі  $Pr_2O_3-CoO-Fe_2O_3$ ). (Scopus)

26. Пат. 53475 України, МПК С 04 В 35/20. Спосіб одержання форстеритового порошку / Борщисин І. Д., Вахула Я. І., Луцюк І. В.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № у 2010 03615; заявл. 30.03.2010; опубл. 11.10.2010; Бюл. №19. (Здобувачем запропоновано склад золь-гель композиції для отримання нанодисперсного форстеритового порошку).

27. Пат. 74255 України, МПК С01G 23/00, В01D 1/00, В82В 3/00. Спосіб одержання титану (IV) оксиду, допованого сіркою / Бесага Х. С., Луцюк І. В., Вахула Я. І.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № у 2012 03336; заявл. 20.03.2012.; опубл. 25.10.2012; Бюл. №20. (Здобувачем розроблено склад композиції для отримання порошку титану (IV) оксиду, допованого сіркою, з високою питомою поверхнею).

28. Луцюк І. В. Гелеутворення в магнійсилікатних колоїдних розчинах / І. В. Луцюк, І. Д. Борщисин // Хімія і сучасні технології : Міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 158. (Здобувачем досліджено вплив виду солі магнію на швидкість гелеутворення).

29. Луцюк І. В. Аналіз процесів у водних розчинах магнійсилікатної системи / І. В. Луцюк, Я. І. Вахула, І. Д. Борщисин // Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів : І наук.-практ. конф. – Львів, 2007. – С. 9. (Здобувачем проаналізовано гелеутворення в системі  $MgO-SiO_2$  та запропоновано оптимальний магнійвмісний прекурсор для синтезу форстеритових порошків).

30. Луцюк І. В. Синтез форстеритового порошку на основі солей магнію / І. В. Луцюк, І. Д. Борщисин // І Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – Київ, 2008. – С. 58. (Здобувачем узагальнено дані щодо впливу природи солей магнію і силіційвмісного компонента на синтез і властивості форстеритового порошку).

31. Луцюк І. В. Мінералоутворення в системі  $MgO-SiO_2$  у присутності йонів фтору / І. В. Луцюк, Я. І. Вахула, І. Д. Борщисин // Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів : II наук.-практ. конф. – Львів, 2008. – С. 141–142. (Здобувачем вивчено вплив природи флюорвмісної добавки на форстеритоутворення).

32. Борщишин І. Д. Кристалізація гель-порошків форстеритового складу з додатком іонів  $\text{Cr}^{3+}$  / 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. *(Здобувачем вивчено фазовий склад форстеритових порошоків та узагальнено здобуті результати).*

33. 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. *(Здобувачем узагальнено результати експериментальних досліджень та запропоновано модифікуючі агенти для отримання форстеритового порошку).*

34. Вахула Я. І. Легування керамічного порошку системи  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  йонами  $\text{Cr}^{3+}$  і  $\text{Zr}^{4+}$  / Я. І. Вахула, І. Д. Борщишин, І. В. Луцюк // Физико-химические проблемы в технологии неметаллических и силикатных материалов : Міжнар. наук.-техн. конф. – Харків, 2010. – С. 33–34. *(Здобувачем встановлено механізм модифікування алюмомагнезійної шпінелі).*

35. Synthesis and characterization of  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  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. *(Здобувачем досліджено діелектричні властивості модифікованої форстеритової кераміки та узагальнено отримані результати).*

36. 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.

37. 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. *(Здобувачем запропоновано методи отримання порошку магнію гідросилікату).*

38. 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. *(Здобувачем досліджено вплив іонів-модифікаторів на об'ємну провідність форстеритової кераміки).*

39. 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. *(Здобувачем досліджено вплив кількості гелеутворюючого компоненту на кристалізаційну здатність ксерогелів системи  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).*

40. Фотокаталітичне перетворення етанолу за участю нанокристалічного  $\text{TiO}_2$ , допованого сіркою / Х. С. Бесага, Я. І. Вахула, І. В. Луцюк [та ін.] // Нанофотоника-2011 : Междунар. симпозиум. – Кацивели (Крым) Украина, 2011. – С. 37–38.

*(Здобувачем досліджено фотокаталітичні властивості титану(IV) оксиду, модифікованого сіркою, за золь-гель технологією у процесах виділення молекулярного водню з водно-спиртових сумішей і розкладу органічних сполук).*

41. Луцюк І. В. Синтез порошку для алюмоітрієвої кераміки / І. В. Луцюк, І. Д. Борщишин // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : Міжнар. наук.-техн. конф. – Харків, 2012. – С. 43–44. *(Здобувачем синтезовано порошок ітрієвоалюмінієвого гранату).*

42. Characterization of the Ion-Doped  $Mg_2SiO_4$  Nanoceramics / I. Karbovnyk, I. Borshchshyn, Ya. Vakhula [et al] // *The XVIII<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*. – Lviv, 2012 : Book of abstracts. – P. 81. *(Здобувачем узагальнено результати дослідження діелектричних втрат форстеритової кераміки залежно від радіусу іона-модифікатора, форми та розмірів зерен порошків).*

43. Луцюк І. В. Вплив термооброблення на кристалохімічні параметри порошків  $Y_3Al_5O_{12}$  / І. В. Луцюк, Я. І. Вахула, І. Д. Борщишин // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : Міжнар. наук.-техн. конф. – Харків, 2013. – С. 43–44. *(Здобувачем вивчено вплив температури на фазоутворення та розраховано кристалохімічні параметри ітрієвоалюмінієвого гранату).*

44. 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. *(Здобувачем узагальнено способи модифікування порошків різного фазового складу і функціонального призначення, отриманих за рідкофазовою технологією).*

45. Луцюк І. В. Синтез порошків перовскитового складу  $PrCo_{1-x}Fe_xO_3$  цитратним золь-гель методом / І. В. Луцюк, Я. І. Вахула // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : Міжнар. наук.-техн. конф. – Харків, 2014. – С. 69–70. *(Здобувачем вивчено механізм золь-гель переходу в системі  $Pr_2O_3-CoO-Fe_2O_3$ ).*

46. Lutsyuk I. V. Sol-gel prepared nanoparticles of new mixed praseodymium cobaltites-ferrites / I. V. Lutsyuk, Ya. I. Vakhula, O. V. Pekinchak, Yu. Prots, W. Carrillo-Cabrera, L. O. Vasylechko // *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015), 26-29 August 2015, Lviv*. – Lviv: Abstract book. – P. 171. *(Здобувачем встановлено технологічні особливості золь-гель переходу в системах  $ABO_3$ ).*

47. 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.

48. Луцюк І. В. Особливості отримання шпінелевих порошків складу  $MgAl_2O_4$  цитратним золь-гель методом / І. В. Луцюк, В. Р. Ільчишин // *Міжнар. наук.-техн. конф. “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”*, 11–12 травня 2016 р., Харків: тез доп. – Х.: Оригінал, 2016. – С. 51–53. *(Здобувачем розроблено цитратний золь-гель метод синтезу шпінелі).*

## АНОТАЦІЯ

**Луцюк І.В. Фізико-хімічні основи технологій хімічно модифікованих оксидних керамічних порошків технічного призначення.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2016.

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

Встановлено технологічні параметри отримання монофазних нанодисперсних порошків форстериту, шпінелі, гранату, S-TiO<sub>2</sub> та магнію гідросилікату.

Вивчено особливості структуро- та фазоутворення в порошках систем MgO–SiO<sub>2</sub>, MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і механізм утворення твердих розчинів заміщення внаслідок модифікування іонами Cr<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>.

Науково обґрунтовано вибір модифікування титану(IV) оксиду Сульфуром для підвищення його фотокаталітичної активності. Досліджено структурні особливості синтезованих порошків та запропоновано ймовірну структуру фрагментів S-TiO<sub>2</sub>. Методами РЕА та РФЕС підтверджено механізм імплантації сульфурвмісних частинок у поверхневі шари частинок TiO<sub>2</sub>.

Встановлено ефективність використання порошку магнію гідросилікату як наповнювача полімерів. Показана можливість адсорбційно-молекулярного модифікування порошку водорозчинним полімером – полівінілпіролідом для підвищення експлуатаційних властивостей полімеркомпозиційних матеріалів. Встановлено, що ефективність модифікування залежить від способу введення модифікатора в систему та його концентрації.

На основі отриманих результатів розроблено схематичний алгоритм технологій модифікування оксидних керамічних порошків із заданими властивостями.

**Ключові слова:** оксидні керамічні порошки, технічна кераміка, фотокаталізатор, структуроутворення, хімічне модифікування, ізоморфне заміщення, іонна імплантація.

## АННОТАЦИЯ

**Луцюк И.В. Физико-химические основы технологий химически модифицированных оксидных керамических порошков технического назначения.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный университет «Львовская политехника» Министерства образования и науки Украины, Львов, 2016.

Данная работа направлена на решение важной научно-технической проблемы – синтез новых полифункциональных порошковых оксидных материалов и разработке системного подхода к модифицированию их структуры для получения на их основе высокоэффективных керамических изделий для радио- электро- и лазерной техники, дисперсных наполнителей для композиционных материалов на основе полимеров.

Установлено технологические параметры получения монофазных нанодисперсных порошков форстерита, шпинели, граната, S-TiO<sub>2</sub> и магния гидросиликата.

Изучено особенности структуро- и фазообразования в порошках систем MgO–SiO<sub>2</sub>, MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и механизм образования твердых растворов замещения в следствие модифицирования ионами Cr<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>.

Научно обосновано выбор модифицирования титана(IV) оксида серой для повышения его фотокаталитической активности. Исследовано структурные особенности синтезированных порошков и предложено вероятную структуру фрагментов S-TiO<sub>2</sub>. Методами РЭА и РФЭС подтвержден механизм имплантации серосодержащих частиц в поверхностные слои частичек TiO<sub>2</sub>.

Установлено что эффективность использования порошка магния гидросиликата как наполнителя полимеров. Показана возможность адсорбционно-молекулярного модифицирования порошка водорастворимым полимером – поливинилпирролидоном для повышения эксплуатационных свойств полимеркомпозиционных материалов. Установлено что эффективность модифицирования зависит от способов введения модификатора в систему и его концентрации.

На основе полученных результатов разработан схематический алгоритм технологий модифицирования окисных керамических порошков из заданными свойствами.

**Ключевые слова:** окисные керамические порошки, техническая керамика, фотокатализатор, структурообразование, химическое модифицирование изоморфное замещение, ионная имплантация.

## SUMMARY

**Lutsyuk I.V. The physico-chemical basis of technologies of chemically modified oxide ceramic powders of technical purposes. – On the rights of manuscript.**

The thesis for the scientific degree of Doctor of Technical Sciences in specialty 05.17.11 – Technology of Refractory Nonmetallic Materials. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2016.

This work is aimed to deal with the important scientific and technical problems - the synthesis of new multifunctional powder oxide materials and the development of systematic approach of modifying their structure for obtention highly efficient ceramic products for radio-, electro- and laser technology, disperse fillers for composite materials based on polymers.

The influence of factors on the duration of gelation and physico-chemical processes in solutions of MgO–SiO<sub>2</sub> in the sol-gel transition process was studied. The influence of type of magnesium salts on the gels phase composition was found. The technological

parameters of obtaining monophasic nanopowders of forsterite, spinel, garnet were established. The processes that took place during the heat treatment of xerogels were studied.

The features of structure and phase formation in powders of MgO–SiO<sub>2</sub>, MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the formation mechanism of solid solution substitution due to modifying of ions Cr<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>. By using the method of impedance spectroscopy it was established that the largest volume conductivity show the samples modified by Zr<sup>4+</sup>.

Production testing of the modified ceramic powders indicate their suitability for radio, laser and electrical parts.

The choice of titanium(IV) oxide modification by sulfur for increasing its photocatalytic activity is scientifically founded. The optimum conditions of synthesis of nanocrystalline powders S-TiO<sub>2</sub> by sol-gel method were established. It was investigated the structural features of synthesized powders and the possible structure fragments of S-TiO<sub>2</sub> was suggested. X-ray emission analysis and X-ray photoelectron spectroscopy methods have confirmed the mechanism of sulfur particles implantation in the surface layers of TiO<sub>2</sub> particles.

It was established that the structure of dried sols is represented by one crystal phase – anatase. The size and the shape of the powder was determined using translucent and scanning electron microscopes (TEM and SEM). The shape of the particles are spherical, particles are agglomerated. The average size of colloidal particles of titanium containing sols is 290–300 nm.

The effectiveness of nanocrystalline S-TiO<sub>2</sub> in the processes of decomposition of dyes and volatile organic compounds both under visible and UV light was confirmed.

The efficiency of using magnesium hydrosilicates as polymers fillers was established. The possibility of adsorptive molecular modifying of the powder by water-soluble polymer – polyvinyl pyrrolidone to increase the performance properties of polymer composite materials was shown. It was established that the effectiveness of the modification depends on the input method of the modifier in the system and its concentration. The formation of the material with the maximum adsorption of macromolecules of PVP, not only on the surface but also in its deeper layers was confirmed. By improving the degree of crystallinity of the composite its operating properties increase.

Based on results the schematic algorithm of technology of oxide ceramic powders modification with desired properties was developed.

Production tests confirmed the high efficiency of modified powders for ceramics and products based on them.

**Keywords:** oxide ceramic powders, technical ceramics, photocatalyst, structure formation, chemical modification, isomorphic substitution, ion implantation.