

На правах рукописи



Халипова Ольга Сергеевна

Технология получения оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ в тонкопленочном и дисперсном состояниях из пленкообразующих растворов и их свойства

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета, федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Кузнецова
Светлана Анатольевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, заведующий лабораторией неорганического синтеза, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), г. Санкт-Петербург

Шилова
Ольга Алексеевна

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (ТНЦ СО РАН), г. Томск

Шульпеков
Александр Михайлович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва.

Защита состоится «30» декабря 2014 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 43, корп. 2, ауд. 117.

С диссертационной работой можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национального исследовательского Томского политехнического университета», а также на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>.

Автореферат разослан «5» ноября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.269.08,
д.т.н., доцент

 Т.С. Петровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Создание новых функциональных материалов на основе оксидов металлов (катализаторов, противозлектродов электрохромных устройств, твердооксидных топливных элементов, защитных покрытий солнечных батарей), в том числе оксида церия(IV), является перспективной областью научных исследований, соответствующей приоритетным направлениям научно-технологического развития РФ «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов». Широкое применение в промышленности получили композитные материалы $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ благодаря легкости перехода церия между окисленной и восстановленной формами $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$. Оксиды олова(IV) и кремния(IV) оказывают влияние на данное равновесие, а также повышают термическую стабильность и коэффициент пропускания в видимой области спектра оксида церия(IV).

Известные физические и комбинированные методы получения оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ в дисперсном и тонкопленочном состояниях, в основном, энергозатратны и требуют использования дорогостоящего оборудования. Предлагаемые в химических методах синтеза пленок растворы приобретают пленкообразующую способность в высокощелочной среде или при введении поверхностно-активных веществ, что не безопасно с экологической точки зрения. Существующая информация о влиянии условий синтеза и соотношения компонентов в оксидных системах $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ на их свойства противоречива и ограничена. Поэтому актуальными задачами в настоящее время являются разработка новых составов пленкообразующих растворов (ПОР); установление зависимости в ряду «условия синтеза из ПОР – состав и свойства поверхности оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ – функциональные свойства материалов на их основе»; разработка технологии получения оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ в тонкопленочном и дисперсном состояниях с заданными свойствами.

Работа выполнена в соответствии с научным направлением кафедры неорганической химии НИ ТГУ «Создание физико-химических принципов для целенаправленного синтеза и модифицирования композиционных и наноструктурных полифункциональных материалов» в рамках работы по темплану НИР ТГУ № 1.29.09. (2008–2013 г.); и ГЗ № 1432 от 29 января 2014 г, при поддержке фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «У.М.Н.И.К.» № 6540 р/8715 от 20.01.2009 и № 7450р/10262 от 29.01.2010) и гранта (стипендия Президента РФ для обучения за рубежом студентов и аспирантов российских вузов в 2012/2013 учебном году на проведение научных исследований в инженерной школе ChimieParisTech (г. Париж, Франция)).

Объект исследования – пленки и порошки $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, полученные из ПОР.

Предмет исследования – процессы формирования порошков и пленок $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ в результате термической деструкции спиртовых ПОР на основе соли церия(III) и салициловой кислоты с добавками хлорида олова(IV) и тетраэтоксисилана (ТЭОС), их свойства.

Цель работы заключается в разработке технологии получения оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ в тонкопленочном и дисперсном состояниях из пленкообразующих растворов и установлении влияния параметров синтеза и соотношения компонентов в системе на структуру и свойства (оптические, каталитические) материалов на их основе.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- исследовать физико-химические закономерности основных стадий процессов формирования ПОР на основе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, установить зависимость между составом, размером частиц в растворе и свойствами синтезируемых оксидных материалов;
- исследовать процессы термической деструкции ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, определить основные стадии и температурные характеристики формирования оксидов $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ для оптимизации режимов термообработки;
- выявить влияние технологических параметров синтеза (вязкость, состав ПОР, $\tau_{\text{отж.}}$, $U_{\text{нагр.}}$, $U_{\text{охл.}}$, состав образцов) на толщину, фазовый состав, морфологию, оптические и каталитические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$;
- установить режимы получения каталитически активных дисперсных материалов на основе $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, апробировать данные материалы в качестве катализаторов глубокого окисления углеводородов;
- установить режимы получения оптически прозрачных пленок на основе $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ для разработки защитных покрытий солнечных батарей и исследовать их свойства.

Научная новизна.

1. Установлено, что процесс формирования ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ идет за счет разрушения водородных связей между молекулами растворителя $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, гидролиза $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, взаимодействия продуктов гидролиза с салициловой кислотой, электростатического взаимодействия образовавшегося нитрата гидроксосалицилата церия(III) с молекулами спирта, в результате чего раствор приобретает пленкообразующую способность. Введение SnCl_4 вызывает незначительное разрушение межмолекулярных связей в ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, но не оказывает влияние на его пленкообразующую способность. Тогда как введение ТЭОС за счет реакции поликонденсации приводит к формированию в растворе полимерного каркаса, в результате чего пленкообразующая способность ПОР увеличивается.
2. Установлено, что добавление ТЭОС и SnCl_4 в состав ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ приводит к увеличению температуры его разложения с 425°C до 600°C . Уменьшение температуры синтеза CeO_2 из ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на 100°C по сравнению с разложением $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ происходит за счет более низкой энергии активации процесса термолиза соединения церия(III) с органическим лигандом в ПОР.
3. Установлено, что увеличение содержания SiO_2 в составе пленки $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ приводит к повышению ее равномерности по толщине и росту кислородной нестехиометрии оксида церия(IV), в результате чего увеличивается прозрачность данных пленок в видимой области спектра до 90–98 %.

4. Установлено, что увеличение равномерности распределения оксидов церия(IV) и олова(IV) на носителе, достигаемое за счет использования ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, способствует повышению их каталитической активности.

Практическая значимость.

1. Разработаны новые составы ПОР на основе нитрата гидросалицилата церия(III) с добавлением ТЭОС и хлорида олова(IV) для синтеза оксидов систем $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ в дисперсном и тонкопленочном состояниях.
2. Разработана технология получения (параметры и схема синтеза) нанесенных на стекловолоконно композиций $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ из ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которые проявляют каталитическую активность в реакции глубокого окисления углеводородов. Полученные материалы апробированы в лаборатории каталитических исследований НИ ТГУ.
3. Предложена функциональная схема и параметры синтеза оптически прозрачных пленок $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$, которые могут быть рекомендованы в качестве защитных покрытий для солнечных батарей. Полученные материалы апробированы на опытном производстве ООО УНПП «ПИК».

Основные положения, выносимые на защиту:

- роль органического лиганда (салициловой кислоты), ТЭОС и хлорида олова(IV) в процессах формирования ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- основные стадии термической деструкции ПОР, энергия активации, температурные режимы формирования оксидов $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$;
- зависимость оптических, каталитических и сорбционных свойств оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ в дисперсном и тонкопленочном состояниях от соотношения в них оксидов и параметров синтеза;

Личный вклад автора

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2007–2014 г.г. на кафедре неорганической химии и в отделе «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности» Химического факультета ТГУ.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных по тематике проводимого исследования; формулировке задач; в подготовке и проведении эксперимента по установлению физико-химических процессов формирования оксидов систем $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ в тонкопленочном и дисперсном состоянии и влияния параметров синтеза на их оптические, сорбционные и каталитические свойства; обработке, обобщении и интерпретации полученных результатов; формулировке выводов; подготовке научных публикаций.

Автор искренне благодарен заведующему кафедрой неорганической химии Химического факультета НИ ТГУ, д.т.н., профессору В.В. Козику за методическую помощь.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях, в том числе: Всероссийских с Международным участием конференциях «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (Томск, 2008, 2012, 2013) и «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2012); Всероссийских конференциях «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2009), «РЗМ-2013» (Северск, 2013) и

«Исследования и достижения в области теоретической и прикладной химии» (Барнаул, 2010, 2011, 2013); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), XIV международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Тула, 2012), международных конференциях стран СНГ «Золь-гель-2012» (Севастополь, Украина, 2012) и «Золь-гель-2014» (Суздаль, 2014).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 154 страницах, включая 20 таблиц, 68 рисунков и список литературы из 246 наименований.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 5 из которых входят в базы данных Scopus и Web of Science, и 19 материалов конференций и тезисов докладов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассмотрены особенности тонкопленочного состояния как одного из наноразмерных состояний вещества. Рассмотрены и проанализированы основные методы синтеза CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$, предлагаемые научными школами России, Франции, Индии и др. Представлены физико-химические свойства оксидных систем в тонкопленочном и дисперсном состояниях, а также функциональные свойства материалов на их основе, обусловленные наноразмерными особенностями вещества. Отмечено, что исследования процессов синтеза тонкопленочных и дисперсных оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ из пленкообразующих растворов в отечественной и зарубежной литературе отражены недостаточно.

Во второй главе описана методическая часть работы: объекты исследования, способы синтеза, методы изучения физико-химических процессов формирования оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ из пленкообразующих растворов (ПОР), свойства оксидов и материалов на их основе в тонкопленочном и дисперсном состояниях.

Объектами исследования в работе являются CeO_2 и оксидные системы $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ ($\omega(\text{SnO}_2/\text{SiO}_2) = 20\text{--}80$ масс. %), получаемые из ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, соответственно. В качестве исходных реагентов для приготовления растворов использованы реактивы класса «х.ч.»: 96 масс. % этиловый спирт, гексагидрат нитрата церия(III), салициловая кислота (HSal), пентагидрат хлорида олова(IV), тетраэтоксисилан (ТЭОС).

Процессы формирования ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ изучены методом вискозиметрии. Кинематическая вязкость ПОР определена с использованием капиллярных вискозиметров типа ВПЖ-2 с $d_{\text{внутр.}} = 0,73\text{--}0,99$ мм с допущением, что режим течения ламинарный. Доверительный интервал составляет $\pm 0,02$ ед. Оценка электростатических взаимодействий в растворах проведена по изменению значений констант уравнения Джонса-Дола во времени. Энергия

активации вязкого течения рассчитана по уравнению, выведенному согласно теории вязкого течения Эйринга. Лимитирующие стадии процессов формирования ПОР определены по значениям констант скоростей, рассчитанных с допущением, что реакции имеют первый порядок. Взаимодействие солей церия(III) и олова(IV) с салициловой кислотой в растворах подтверждено результатами ИК спектроскопии и спектрофотометрии. ИК спектры сняты на спектрофотометре Nikolet 6700 с приставкой НПВО – нарушенное плоское внутреннее отражение, в диапазоне частот $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$; съемка спектров поглощения ПОР проведена на спектрофотометре ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн $220\text{--}750\text{ нм}$. Размер формирующихся коллоидных частиц определен по методу «спектра мутности» с использованием эмпирического уравнения Рэлея.

Формирование оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ из пленкообразующих растворов изучено с использованием термического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов. На синхронном термическом анализаторе STA 449 C в атмосфере кислорода в температурном интервале $60\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ получены термограммы высушенных ПОР. Стадии разложения и энергии активации процессов термоллиза ПОР оценены на основании данных термограмм по методам Ерофеева-Колмогорова и Метцгера-Горовица, соответственно. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 и Rigaku MiniFlex 600, микрорентгеноспектральный анализ – на микроанализаторе ShiftED 3000.

В качестве подложек для получения пленок из ПОР методом вытягивания и центрифугирования использованы пластины монокристаллического кремния, стекла и оптически прозрачного кварца. Системы $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ в дисперсном состоянии получены последовательной термической обработкой ПОР.

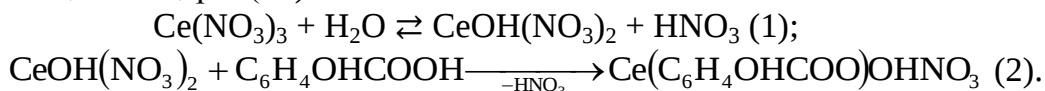
Оптические свойства пленок измерены на эллипсометрах ЛЭФ-3М и «SE400advanced» и спектрофотометре ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн $200\text{--}1000\text{ нм}$. Поверхностное сопротивление образцов определено двухзондовым методом. Морфология поверхности полученных тонкопленочных и дисперсных оксидов исследована на растровом электронном микроскопе (РЭМ) HITACHI-3000, сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CarlZeissNVision 40 при ускоряющем напряжении 1 кВ с использованием детектора вторичных электронов и атомно-силовом микроскопе (АСМ) СЗМ Solver HV. Оценка параметров пористой структуры и площади удельной поверхности проведена по данным низкотемпературной адсорбции N_2 методом БЭТ многоточечного измерения на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStar II. Каталитическая активность материалов на основе оксидной системы $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ в реакции окисления метана исследована на установке с проточным реактором в интервале температур $350\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ при времени контакта $0,008\text{--}0,010\text{ с}$, с использованием состава $0,5\text{ об. \% CH}_4\text{--}12,5\text{ об. \% O}_2$ в N_2 . Активность катализаторов охарактеризована скоростью окисления метана, рассчитанной с допущением о первом порядке реакции относительно метана.

В третьей главе рассмотрены физико-химические закономерности процессов формирования ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Экспериментально установлено, что использование спиртовых растворов на основе нитрата церия(III) не позволяет получать равномерные пленки.

Качественные пленки оксида церия(IV) получены из ПОР нитрата церия(III) лишь в присутствии органического лиганда. В данной работе в качестве органического лиганда выбрана салициловая кислота. Согласно литературным данным π -сопряженная система бензольного кольца данной кислоты участвует в адсорбции раствора на твердотельных подложках и улучшает равномерность получаемых оксидных пленок. Использовать в качестве пленкообразующего вещества салицилат церия(III) невозможно, так как он мало растворим в спирте.

Методами ИК –, УФ – спектроскопии и термического анализа установлено, что в ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в результате гидролиза нитрата церия(III) и его взаимодействия с салициловой кислотой образуется нитрат гидросалицилата церия(III):



Гидролиз нитрата церия(III) подтверждается наличием в ИК спектре ПОР характеристических частот поглощения: 3742,5; 3673,6; 3445,5; 3253,1; 3087,0; 2983,2; 2356,7; 613,1 см^{-1} , указывающих на наличие кристаллизационной воды и гидроксильных групп (–OH) (табл. 1).

Таблица 1

Результаты ИК-спектроскопии высушенных спиртовых ПОР

Отнесение частот	ν ПОР ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--HSal}$), см^{-1}	ν ПОР ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--HSal--SnCl}_4$), см^{-1} (пленка $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2 = 1$)	ν ПОР ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--HSal--ТЭОС}$), см^{-1} (пленка $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2 = 1$)
$\nu_{\text{ас}}(\text{--OH}) + \nu_{\text{с}}(\text{--OH})$	3742,5; 3673,6; 3445,5; 3253,1; 3087,0; 2983,2	3479,8; 3242,9	3742,7; 3418,6; 2983,4
$\delta(\text{НОН})$	613,1	619,6	615,6
$\nu_{\text{ас}}(\text{C=O})$	1600,8; 1568,4	1605,8; 1557,8	1601,6; 1566,4
$\nu_{\text{с}}(\text{C=O})$	1505,7; 1446,3; 1335,8	1470,5; 1455,6; 1440,9; 1337,7	1505,7; 1441,7; 1338,6
$\nu(\text{--OH})$, связ.	2356,7	2364,3; 2114,7	2384,6
$\nu(\text{--NO}_3)$, связ.	1335,8; 1308,9; 1031,4; 707,4	1404,4; 1337,7; 1308,9; 1032,9; 715,2	1338,6; 1308,6; 707,7
$\nu(\text{C--O})$ фенола	1147,6; 1078,7; 1031,4	1149,8; 1080,5; 1032,9	1148,3; 1077,0
$\delta(\text{C--H})$ плоские в 1,2–; 1,4– зам. кольце	1078,7; 930,8	1080,5; 931,2	1077,0; 913,8
$\delta(\text{C--H})$ не плоские в 1,2–; 1,4 – зам. кольцо	749,6; 776,3; 872,7; 843,4; 821,0	777,3; 750,4; 872,5; 841,8; 794,1	781,7; 751,1; 842,0; 814,6
$\delta(\text{OCO})$	639,3; 613,1	666,3; 639,8; 619,6	645,6; 615,6
$\nu(\text{Si--O--Si})$	–	–	1208,4; 1148,3; 1077,0
$\nu(\text{Si--O--Si})$	–	–	873,0; 842,0; 814,6
$\delta(\text{Si--O--Si})$	–	–	460,0 (слаб.)
$\nu_{\text{вал.}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	–	–	3418,6; 2983,4
$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	–	–	1338,6

В ИК-спектре ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ наблюдаются частоты колебаний характерные для салицилат-иона: (C=O) 1568,4; 1600,8; 1505,7; 1446,3;

1335,8 см⁻¹ и (C–O) 1147,6; 1078,7; 1031,4 см⁻¹, соответственно. Наблюдаемое смещение полос поглощения в области карбоксильной группы в сравнении с полосой поглощения –COOH салициловой кислоты ($\nu = 1633,3; 1605,6; 1538,7; 1446,9; 1361,8; 1338,9$ см⁻¹) и отсутствие такого смещения полос в фенольной группе (для C₆H₄ОНCOOH $\nu = 1149,3; 1078,5; 1046,8$ см⁻¹) указывает на образование связи иона церия(III) с салициловой кислотой через карбоксильную группу.

Взаимодействие нитрата церия(III) с салициловой кислотой подтверждается и данными УФ спектрофотометрии (рис. 1). Наличие в спектре поглощения ПОР Ce(NO₃)₃–C₆H₄ОНCOOH–C₂H₅ОН (спектр 2) смещения в более длинноволновую область максимума поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ электронного перехода в салицилат-ионе и уменьшение его интенсивности по сравнению с салициловой кислотой ($\lambda = 297$ нм, спектр 1), а также отсутствие в спектре 2

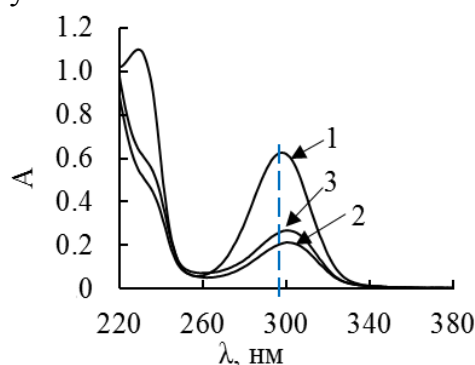
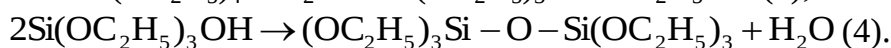


Рис. 1. Спектры поглощения спиртовых растворов: 1 – HSal; 2 – Ce(NO₃)₃–HSal; 3 – Ce(NO₃)₃–HSal–ТЭОС

максимума поглощения $n \rightarrow \pi^*$ электронного перехода в салициловой кислоте при $\lambda = 230$ нм, свидетельствуют о взаимодействии нитрата церия(III) с салициловой кислотой. Согласно расчетам, проведенным на основании данных термического анализа, в высушенном ПОР Ce(NO₃)₃–C₆H₄ОНCOOH–C₂H₅ОН можно предположить состав пленкообразующего вещества – Ce(C₆H₄ОНCOO)ОНNO₃·6H₂O, молярная масса которого, рассчитанная по данным ТГ кривой, составляет 465,2 г/моль ($M_{\text{теор.}} = 464,4$ г/моль).

Введение ТЭОС не оказывает влияния на процесс взаимодействия нитрата церия(III) с салициловой кислотой. Как видно из рис. 1, спектры поглощения ПОР Ce(NO₃)₃–C₆H₄ОНCOOH–C₂H₅ОН (спектр 2) и ПОР Ce(NO₃)₃–C₆H₄ОНCOOH–Si(C₂H₅O)₄–C₂H₅ОН (спектр 3) в УФ области идентичны. В ИК спектре ПОР Ce(NO₃)₃–C₆H₄ОНCOOH–Si(C₂H₅O)₄–C₂H₅ОН нет изменений в количестве колебаний в области колебаний, характерных для салицилат-иона. Наличие колебаний в области 1208,4–460,0 см⁻¹, отнесенных нами к колебаниям Si–O–Si связи, указывает на наличие в данном ПОР молекулярного каркаса, который может образовываться за счет реакции поликонденсации ТЭОС (табл. 1).



Хлорид олова(IV) при введении в ПОР Ce(NO₃)₃–C₆H₄ОНCOOH–C₂H₅ОН, подвергается гидролизу и взаимодействует с салициловой кислотой. В ИК спектре ПОР Ce(NO₃)₃–SnCl₄–C₆H₄(ОН)COOH–C₂H₅ОН появляется дополнительный максимум поглощения при 1455,6 см⁻¹ по сравнению со спектром ПОР Ce(NO₃)₃–C₆H₄ОНCOOH–C₂H₅ОН (табл. 1), отнесенный нами к связи салицилат-иона с оловом(IV). Следовательно, помимо нитрата гидроксосалицилата церия(III) в растворе образуется хлорид гидроксосалицилата олова(IV):



Одним из критериев пленкообразующей способности растворов является их вязкость, которая, как видно на рис. 2, изменяется во времени. Значение вязкости

ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ во времени уменьшается (рис. 2а), что может быть связано с электростатическим взаимодействием растворенных веществ между собой и молекулами растворителя ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в растворе. Определенные нами значения констант уравнения Джонса-Дола, описывающие данное взаимодействие, а также их изменение во времени, позволяют говорить о том, что формирование ПОР идет за счет разрушения межмолекулярных связей этанола и формирования новой структуры ПОР за счет процессов ориентационной поляризации молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ под действием растворенных веществ. Разрушение водородных связей между молекулами этанола при внесении $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$ подтверждается отрицательным значением константы В ($-0,79$), характеризующей электростатическое взаимодействие растворенных веществ и молекул растворителя, ее последующий рост до $0,52$ свидетельствует о возникновении новых межмолекулярных связей в растворе, что должно приводить к росту значения вязкости. Отсутствие роста вязкости ПОР во времени (рис. 2а) может быть связано с уменьшением сил электростатического взаимодействия растворенных веществ между собой во времени, что подтверждается падением от $0,71$ до $0,08$ значения константы А, характеризующей данное взаимодействие.

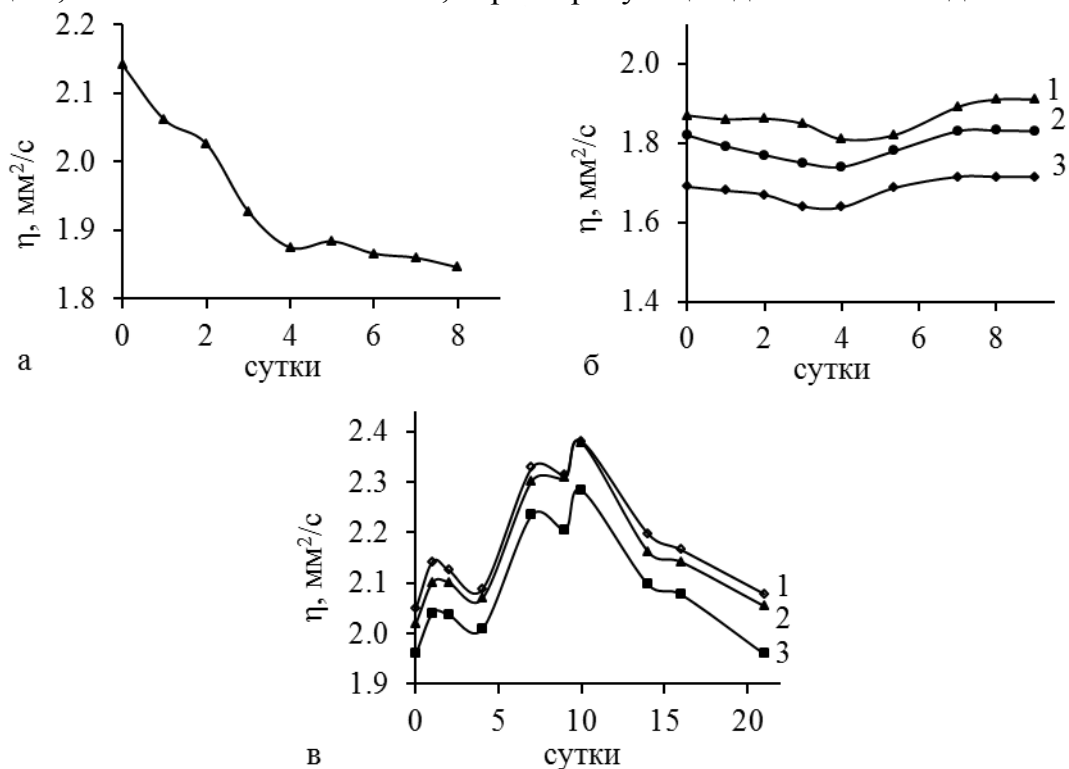


Рис. 2. Изменение во времени вязкости спиртовых ПОР:
а – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--HSal}$; б – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--HSal--ТЭОС}$; в – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--HSal--SnCl}_4$, для
получения оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ с содержанием CeO_2 :
1 – 80 масс. %; 2 – 50 масс. %; 3 – 20 масс. %

Введение ТЭОС уменьшает электростатическое взаимодействие между растворенными веществами в ПОР, на что указывает уменьшение значения константы А с $0,71$ (ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$) до $0,23$ (ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Наблюдается также увеличение ориентационной поляризации молекул растворителя (константа В увеличивается от $0,58$ до $1,07$). На четвертые сутки вязкость раствора с ТЭОС начинает увеличиваться (рис. 2б) за счет процессов поликонденсации (значение константы

скорости реакции составляет $(0,1-3) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$), приводящих к образованию молекулярного каркаса в ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Равновесие процессов в данном растворе наступает на седьмые сутки со дня его приготовления.

Введение хлорида олова(IV) приводит к разрушению межмолекулярных связей в ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (константа В имеет отрицательное значение во всем временном диапазоне созревания ПОР) за счет воздействия электрических полей растворенных веществ. Изменение значений констант Джонса-Дола соотносится с изменением вязкости растворов: с увеличением электростатического взаимодействия между растворенными веществами (рост значения константы А) наблюдается рост вязкости ПОР, напротив, при усилении процессов разрушения межмолекулярных связей между молекулами растворителя (рост отрицательного значения константы В) наблюдается снижение вязкости ПОР (рис. 2в). Равновесие процессов в данном растворе не достигается.

Из рис. 2 видно, что значения вязкости ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH-SnCl}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ уменьшаются с увеличением содержания в их составе ТЭОС и SnCl_4 , соответственно. Введение соединений кремния(IV) и олова(IV) в ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ снижает энергии активации локального разрыхления этилового спирта и образования молекулярной полости вокруг данных молекул. Энергии активации вязкого течения, характеризующие данные процессы в спиртовых растворах, также уменьшаются в ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ от 58,01 (ПОР для получения оксидной системы $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ с $\omega(\text{SiO}_2) = 20$ масс. %) до 57,90 кДж/моль (ПОР для получения оксидной системы $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ с $\omega(\text{SiO}_2) = 80$ масс. %) и в ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH-SnCl}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ от 54,53 (ПОР для получения оксидной системы $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ с $\omega(\text{SnO}_2) = 20$ масс. %) до 54,10 кДж/моль (ПОР для получения оксидной системы $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ с $\omega(\text{SnO}_2) = 80$ масс. %).

В работе по методу «спектра мутности» установлено, что размер частиц в исследуемых ПОР не превышает 100 нм. Это указывает на то, что все растворы являются коллоидными. Характер изменения вязкости ПОР при введении хлорида олова(IV) и ТЭОС хорошо согласуется с характером изменения размера коллоидных частиц. Так, с увеличением содержания ТЭОС в ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$, размеры частиц уменьшаются от 96 нм (ПОР для получения оксидной системы $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ с $\omega(\text{SiO}_2) = 20$ масс. %, $\eta = 1,91 \text{ мм}^2/\text{с}$) до 57 нм (ПОР для получения оксидной системы $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ с $\omega(\text{SiO}_2) = 80$ масс. %, $\eta = 1,71 \text{ мм}^2/\text{с}$). Аналогично, размер частиц в ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH-SnCl}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ изменяется в диапазоне от 95 нм (ПОР для получения оксидной системы $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ с $\omega(\text{SnO}_2) = 20$ масс. %, при $\eta = 2,09 \text{ мм}^2/\text{с}$) до 90 нм (ПОР для получения оксидной системы $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ с $\omega(\text{SnO}_2) = 80$ масс. %, при $\eta = 2,00 \text{ мм}^2/\text{с}$).

Таким образом, установлено, что формирование ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-SnCl}_4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ идет во времени за счет процессов гидролиза, комплексообразования, электростатического взаимодействия растворенных веществ и молекул растворителя, а также поликонденсации в случае раствора с ТЭОС, с образованием коллоидных частиц.

Временной интервал пленкообразующей способности ПОР для получения качественных равномерных оксидных пленок составляет ~40 дней.

В четвертой главе рассмотрены процессы формирования CeO_2 и оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ при термической обработке пленкообразующих растворов.

Разложение исследуемых ПОР протекает через несколько стадий. Согласно результатам термического анализа и кривым, описываемым уравнением Ерофеева-Колмогорова и построенным по данным термограмм, установлено, что процесс образования CeO_2 и оксидов системы $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ из ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, соответственно, протекает в две стадии (рис. 3а, б). Тогда как формирование оксидов системы $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ из ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--SnCl}_4\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ идет в три этапа (рис. 3в). Независимо от состава пленкообразующего раствора, на первом этапе в интервале температур 60–245 °С происходит удаление молекул адсорбированной и кристаллизационной воды. Определенные по методу Метцгера-Горовица низкие значения энергии активации процессов, протекающих на данном этапе, подтверждают разрушение межмолекулярных связей: Ван-дер-Ваальсовых и/или водородных (рис. 3). При температуре выше 250 °С начинается разрушение химических связей в соединениях, сопровождающееся окислением и удалением продуктов их разложения, что подтверждается высокими значениями энергий активации данных процессов (более 90 кДж/моль, рис. 3).

Вторая стадия термической деструкции ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ заключается в разложении нитрата гидросалицилата церия(III) и протекает в интервале температур 240–425 °С, сопровождаясь двумя экзоэффектами и завершаясь при температуре 425 °С (рис. 3а) образованием оксида церия(IV) кубической модификации структуры флюорита, что

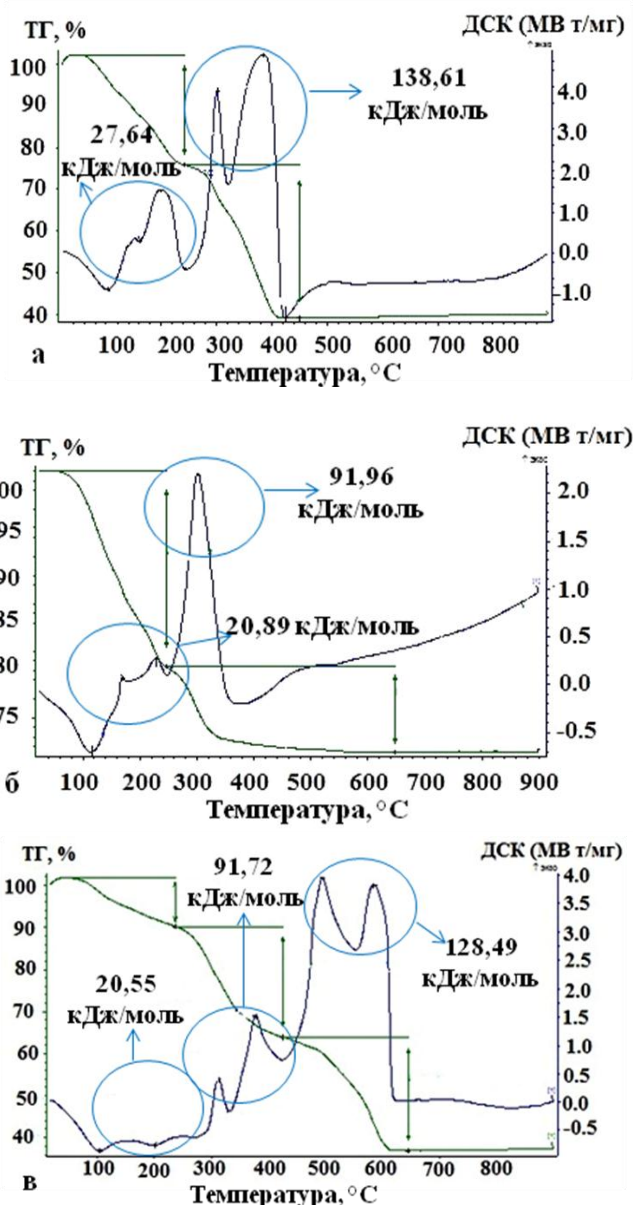
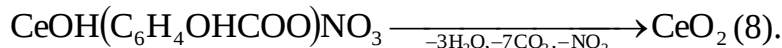
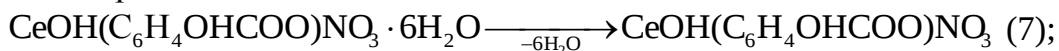


Рис. 3. Термограммы высушенных ПОР: а – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--HSal}$; б – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--HSal--ТЭОС}$; в – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--HSal--SnCl}_4$, для получения оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ с $\omega(\text{CeO}_2) = 50$ масс. %

подтверждается данными РФА. На основании результатов термического анализа, энергий активаций протекающих процессов, РФА продуктов термической деструкции ПОР и анализа потери массы образца по ТГ кривой, схематично разложение ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно представить следующим образом:



Вторая стадия – разложение ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в интервале температур 245–600 °С, – также сопровождается выделением теплоты, в результате окисления продуктов деструкции $\text{CeOHC}_6\text{H}_4\text{OHCOONO}_3$ и полисилоксанов (рис. 3б). В ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--SnCl}_4\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 220–430 °С происходит разложение нитрата гидроксосалицилата церия(III) с последующим окислением салицилат иона, в более высокотемпературной области разлагается хлорид гидроксосалицилата олова(IV) (рис. 3в).

Введение ТЭОС и хлорида олова(IV) приводит к увеличению температуры разложения ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ до 600 °С. Согласно данным РФА и микрорентгеноспектрального анализов, при данной температуре из ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--SnCl}_4\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ формируются смеси оксидов $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, соответственно, в составе которых оксид церия(IV) – структуры флюорита, аморфный оксид кремния(IV) и оксид олова(IV) структуры рутила.

При анализе термограмм раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ установлено, что процесс разложения ПОР с органическим лигандом характеризуется более низкими значениями энергий активаций, температура получения CeO_2 из ПОР на 100 °С ниже, чем из раствора нитрата церия(III). При анализе термограмм ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--SnCl}_4\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ определены температуры получения оксидов системы $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и CeO_2 в дисперсном и тонкопленочном состояниях, которые составляют 600 и 425 °С, соответственно.

В пятой главе рассмотрено влияние технологических параметров (вязкость, состав ПОР и оксидных систем, $\tau_{\text{отж.}}$, $v_{\text{нагр.}}$, $v_{\text{охл.}}$) на толщину, морфологию и оптические свойства тонких пленок $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$, а также показана возможность создания защитных покрытий на основе $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ из ПОР.

В работе установлено, что на физико-химические свойства пленок $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ оказывают влияние следующие параметры: состав и вязкость

Таблица 2
Свойства пленок CeO_2
(ПОР $\text{C}(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3) = 0,3$ моль/л; $T_{\text{отж.}} = 425$ °С;
 $\tau_{\text{отж.}} = 60$ мин)

№	$v_{\text{нагр.}},$ °/мин	охлаждение	n	d, нм
1	5	~1,3 °/мин	$2,6 \pm 0,5$	$21,1 \pm 1,6$
2	14		$2,8 \pm 0,5$	$18,8 \pm 1,3$
3	14	резкое	$2,6 \pm 0,1$	$31,5 \pm 0,6$

ПОР, температурные режимы формирования оксидов в тонкопленочном состоянии. Некоторые свойства пленок CeO_2 , полученных на кремниевых подложках из ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, и соответствующие параметры синтеза представлены в табл. 2.

Высокое значение показателя преломления (n) подтверждает образование в тонкопленочном состоянии кристаллического CeO_2 независимо от условий синтеза. Пленки, полученные при охлаждении со скоростью $\sim 1,3$ °/мин, характеризуются толщиной 18–21 нм (табл. 2, образцы № 1, 2), и, как видно из рис. 4а, б, состоят из сферических кристаллитов разного размера (50–400 нм).

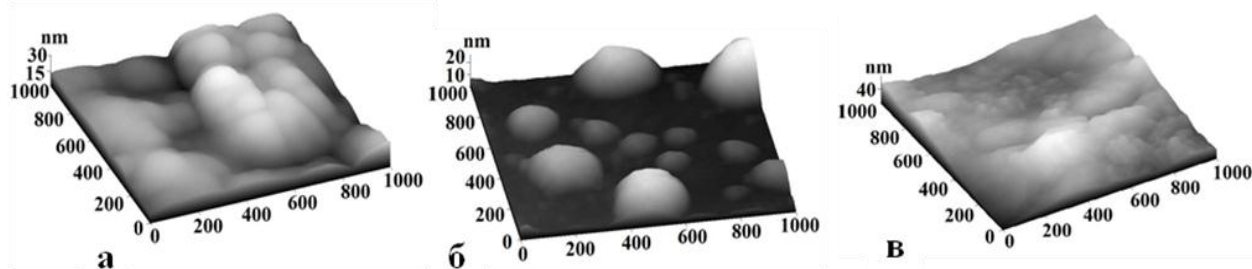


Рис. 4. Результаты АСМ пленок CeO_2 (1000×1000 нм):
а – обр. № 1; б – обр. № 2, в – обр. № 3

Увеличение скорости отжига пленок CeO_2 с 5 до 14 °/мин способствует формированию агрегатов с четкой огранкой (рис. 4б). Резкое охлаждение (табл. 2, образцы № 3) приводит к формированию на поверхности Si пленок CeO_2 , состоящих из кристаллитов, плотно прилегающих друг к другу и образующих агломераты размером до 150 нм (рис. 4в). Целостность всех синтезируемых в вышеуказанных условиях пленок CeO_2 нарушена и на их поверхности присутствуют трещины (рис. 5).

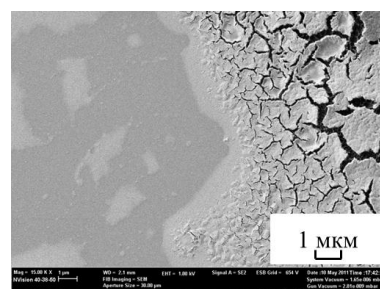


Рис. 5. Микрофотография пленок CeO_2

При исследовании влияния состава ПОР на свойства пенек, отожженных при температуре 600 °С в течение 1 часа, скорости отжига 14 °С/мин и медленном охлаждении показано, что при введение в ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ SnCl_4 и ТЭОС морфология синтезируемых пленок изменяется (рис. 6). Установлено, что пленки CeO_2 – SiO_2 имеют сетчатую структуру (рис. 6а), полости которой раскрываются, становятся более упорядоченными и уменьшаются в размере с 500 до 100 нм, при увеличении содержания SiO_2 в пленке. Согласно микрорентгеноспектральному анализу в данных полостях располагаются частицы оксида церия(IV).

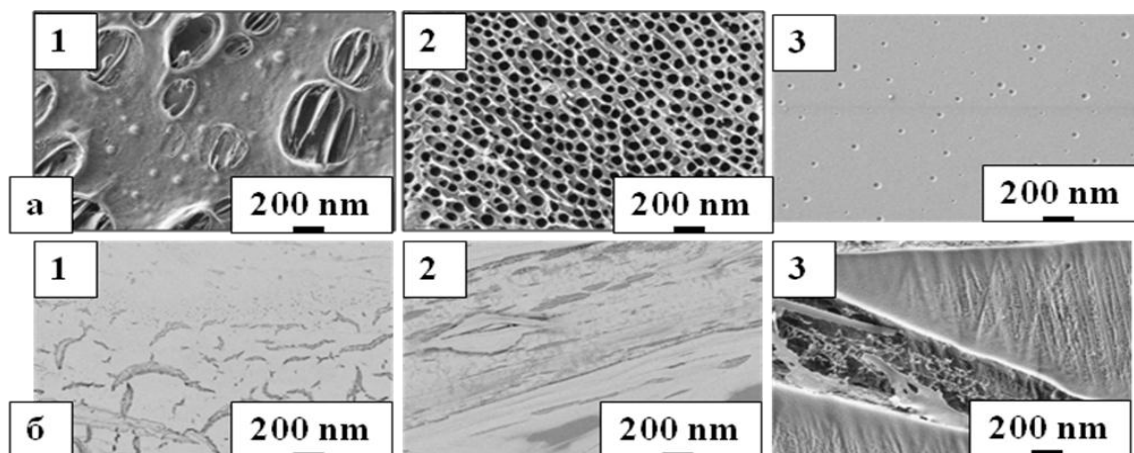


Рис. 6. Микрофотографии пленок: а – CeO_2 – SiO_2 ; б – CeO_2 – SnO_2 ; с содержанием CeO_2 : 1 – 80 масс. %; 2 – 20 масс. %; 3 – 0 масс. %

Пленки $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ имеют дендридную структуру (рис. 6б). Добавка SiO_2 и SnO_2 повышает равномерность покрытий по толщине и позволяет избегать их растрескивания, что наблюдается для пленок чистого CeO_2 .

Установлено, что толщина пленок зависит от их состава и определяется вязкостью ПОР. Так, пленки состава 80 масс. % $\text{CeO}_2\text{--}20$ масс. % SiO_2 , полученные методом центрифугирования на кремниевых подложках из ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с $\eta = 1,91 \text{ мм}^2/\text{с}$, имеют толщину (d) $145,5 \pm 0,2 \text{ нм}$, а пленки с содержанием SiO_2 80 масс. %, полученные из ПОР с $\eta = 1,71 \text{ мм}^2/\text{с}$, характеризуются толщиной $45,2 \pm 0,2 \text{ нм}$. Синтезированные в аналогичных условиях пленки $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ ($\omega(\text{SnO}_2) = 20\text{--}80$ масс. %) имеют близкие толщины ($70,7\text{--}75,6 \text{ нм}$), вследствие того, что ПОР, из которых они получены, имеют близкие значения вязкости ($2,00\text{--}2,09 \text{ мм}^2/\text{с}$).

Значения показателя преломления также зависят от состава пленок. Так, с увеличением содержания оксида олова(IV) в пленках от 20 до 80 масс. %, показатель преломления снижается от 2,03 до 1,94. Высокие значения показателя преломления характерны для пленок $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, содержащих до 50 масс. % SnO_2 , имеющих более плотную морфологическую структуру. В ходе изучения влияния состава пленок на их электрофизические свойства установлено, что пленки $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ проявляют диэлектрические свойства и характеризуются высоким поверхностным сопротивлением более $1 \cdot 10^{10} \text{ Ом}$ за счет оксида кремния(IV), являющегося хорошим диэлектриком. Пленки $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ являются высокоомными полупроводниками, значение поверхностного сопротивления которых снижается с $3,2 \cdot 10^9$ до $3,3 \cdot 10^8 \text{ Ом}$, с увеличением количества SnO_2 в их составе.

Пленки $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$, полученные на стекле и оптически прозрачном кварце, прозрачны в видимой области спектра. Увеличение содержания как SiO_2 , так и SnO_2 в составе покрытия приводит к росту значения коэффициента пропускания пленок при $\lambda = 400 \text{ нм}$ от $\sim 88,7 \%$ (обр. 100 масс. % CeO_2) до $\sim 95,3 \%$ в случае образца 20 масс. % $\text{CeO}_2\text{--}80$ масс. % SnO_2 и до $\sim 97,2 \%$ в случае образца 20 масс. % $\text{CeO}_2\text{--}80$ масс. % SiO_2 .

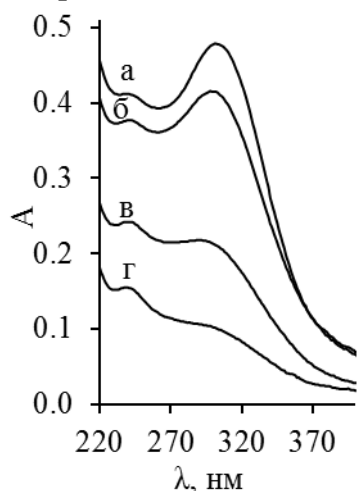


Рис. 7. Спектры поглощения пленок $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ с содержанием SiO_2 :
а – 0 масс. %; б – 20 масс. %;
в – 50 масс. %; г – 80 масс. %

При изучении спектров поглощения пленок $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ на кварцевых подложках в УФ области спектра установлено, что в каждом из спектров образцов имеется два максимума поглощения при 245 и 305 нм (рис. 7). Согласно литературным данным, светопоглощение в области 300–400 нм характерно для соединений Ce(IV) , а светопоглощение при 242 нм – для соединений Ce(III) . Отношение $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$, рассчитанное по интенсивности максимумов светопоглощения Ce(III) и Ce(IV) , составляет 0,85 в пленке CeO_2 и 1,5 в пленке 20 масс. % $\text{CeO}_2\text{--}80$ масс. % SiO_2 .

Согласно результатам работы, пленки $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ с содержанием SiO_2 50–80 масс. % могут быть рекомендованы в качестве защитных покрытий для солнечных батарей от ионизирующего излучения за счет

высокого коэффициента пропускания в видимой области спектра и наличия кислородных вакансий в структуре CeO_2 .

На основании проведенных исследований предложена технологическая схема получения пленок $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ с содержанием SiO_2 50–80 масс. % (рис. 8).

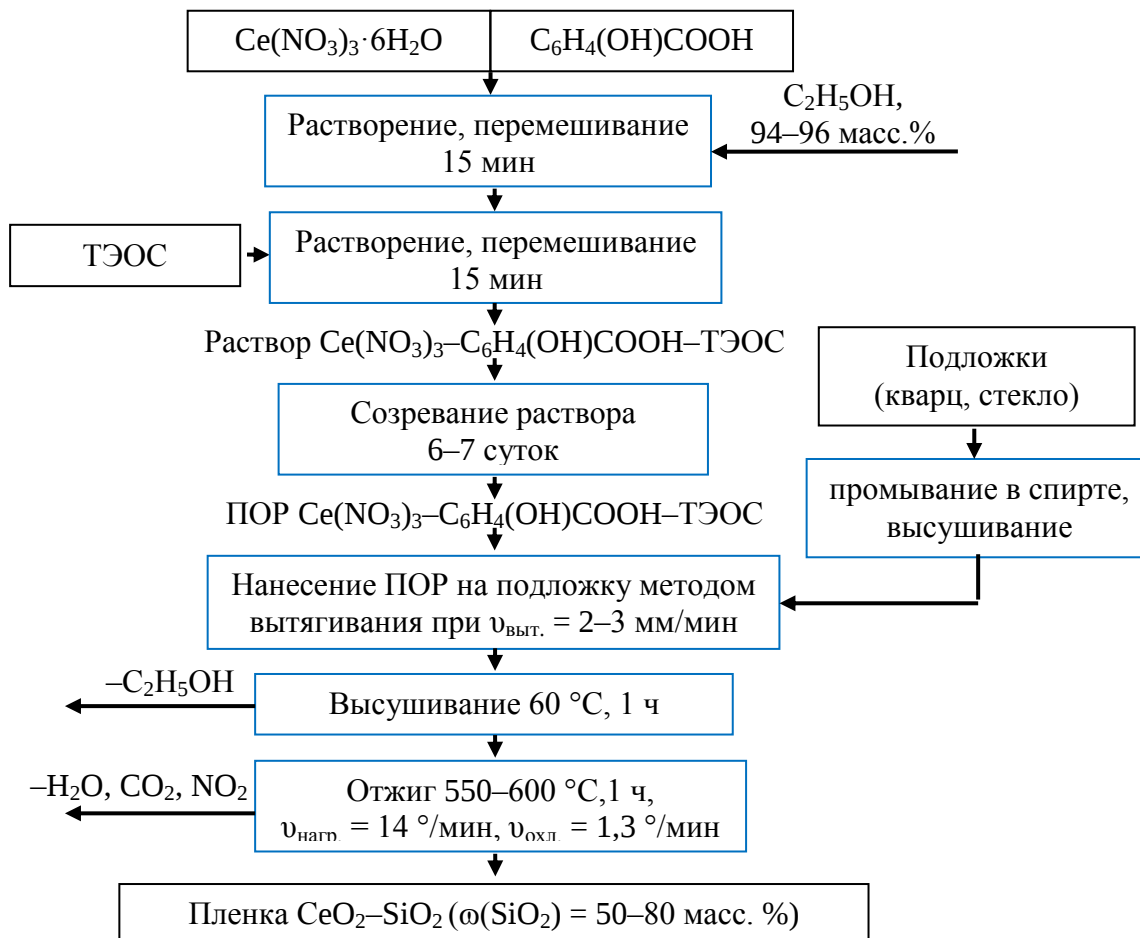


Рис. 8. Схема получения пленок $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$,

Основными стадиями получения равномерных, оптически прозрачных в видимой области и имеющих кислородные вакансии покрытий являются: приготовление ПОР, его созревание, нанесение покрытия на подложку и последующая его термическая обработка (рис. 8). Время созревания ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--ТЭОС--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ должно составлять не менее 6 суток при комнатной температуре. Стадийная термическая обработка включает в себя: высушивание 1 час при 60 °C и отжиг 1 час при 550–600 °C при $v_{\text{нагр.}} = 14$ °/мин с последующим охлаждением синтезируемых покрытий со скоростью $\sim 1,3$ °/мин.

В шестой главе рассмотрено влияние соотношения оксидов в системах $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ в дисперсном состоянии на сорбционные и каталитические свойства материалов, получаемых на их основе.

Установлено, что при 600 °C из ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ формируется 100 % фаза диоксида церия кубической модификации с размером кристаллита (ОКР – область когерентного рассеивания) 13 нм и параметром элементарной ячейки (a) 0,5411 нм. Кристаллиты спекаются в агрегаты порядка 5–30 мкм (рис. 9). Оксид церия(IV) в дисперсном состоянии характеризуется невысоким значением площади удельной поверхности 49 м²/г и размером пор

18 нм (табл. 3). Согласно литературным данным оксид церия(IV) отличается кислородной нестехиометрией: на поверхности его частиц находятся координационно-ненасыщенные ионы церия, представляющие собой кислотные центры Льюиса, что подтверждается результатами рН-метрии. Определенная по кривой зависимости $pH_{\text{сusp.}}(\text{CeO}_2) = f(\tau) \text{ } pH_{\text{равн.}}$ составляет 4,67. Наличие на поверхности оксида церия(IV) координационно-ненасыщенных ионов дает возможность использовать его в качестве сорбента высокотоксичного компонента ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) сточных вод. При изучении сорбции установлено, что 1 г сорбента за 30 мин в статических условиях сорбирует 4,02 мг (~67 %) бихромата калия из модельных растворов ($C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 100 \text{ мг/л}$).

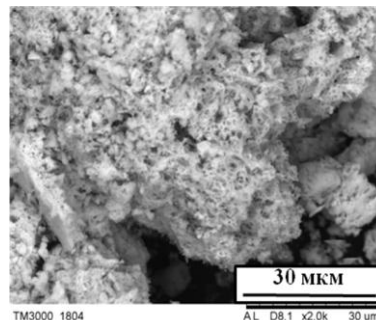


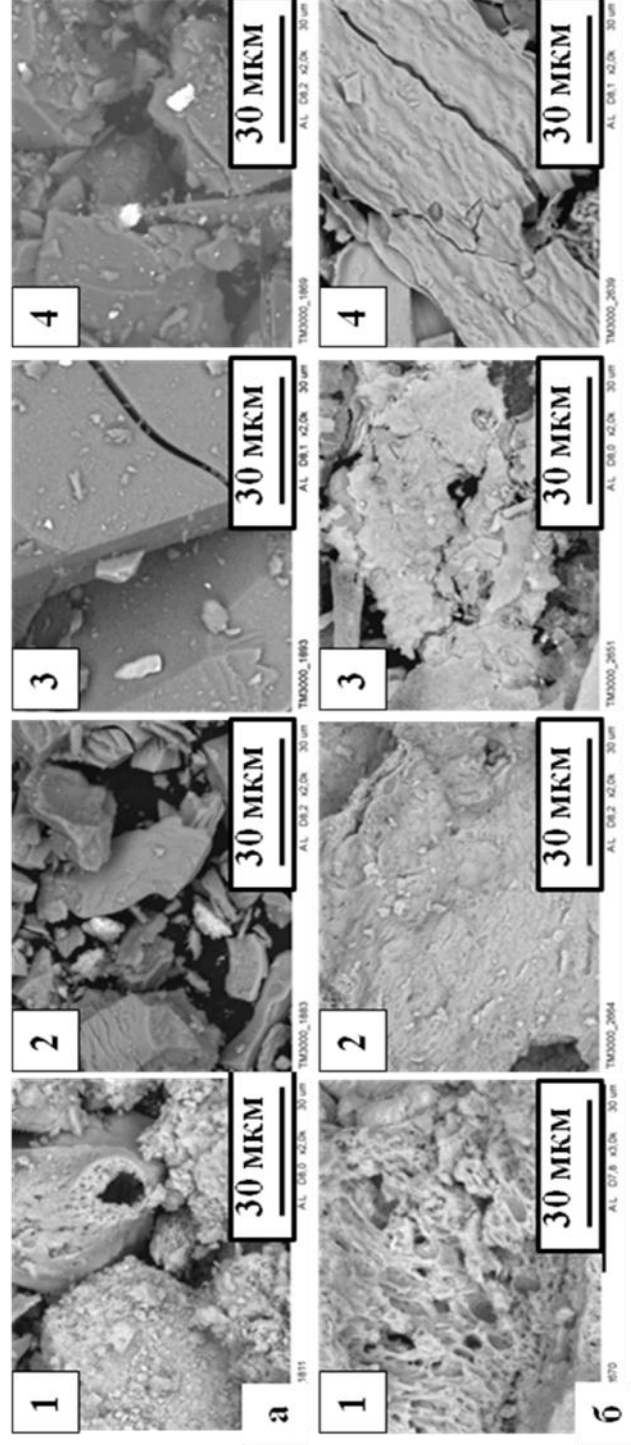
Рис. 9. Микрофотография порошка CeO_2

Согласно данным РФА, из ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 600 °С формируется оксидная система $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ – оксид церия(IV) структуры флюорита и оксид кремния(IV) в аморфном состоянии, независимо от соотношения компонентов в смеси. Значения размера ОКР диоксида церия уменьшаются с увеличением содержания SiO_2 в оксидной системе (табл. 3), что, согласно литературным данным, связано со стабилизацией более мелких кристаллитов CeO_2 в матрице оксида кремния(IV). С уменьшением размера частиц CeO_2 параметр его элементарной ячейки увеличивается, что свидетельствует о кислородной нестехиометрии оксида, которая возрастает с ростом количества SiO_2 до 80 масс. % в системе $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$. Оксидная система $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ в дисперсном состоянии состоит из агрегатов размером более 30 мкм (рис. 10а). С увеличением количества SiO_2 от 20 до 80 масс. % значение площади удельной поверхности образцов возрастает с 51 до 185 м²/г. При изучении кислотно-основных свойств поверхности данной оксидной системы установлено, что все образцы являются твердыми кислотами по Льюису. С увеличением содержания SiO_2 в составе порошков наблюдается увеличение $pH_{\text{лит}}$, что свидетельствует об уменьшении кислотных свойств поверхности. В отличие от порошков CeO_2 , порошки $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ в аналогичных условиях сорбционных свойств к бихромату калия не проявляют.

Отжиг ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--SnCl}_4\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 600 °С приводит к формированию смеси оксидов – оксида церия(IV) структуры флюорита и оксида олова(IV) структуры рутила. Данные образцы характеризуются размером ОКР оксида церия(IV) порядка 15–23 нм (табл. 3). Синтезируемые образцы $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, состоящие в дисперсном состоянии из кристаллитов, спекшихся в крупные агрегаты (рис. 10б), характеризуются малыми значениями площади удельной поверхности 13–25 м²/г и значениями среднего размера пор 14–25 нм. Методом рН метрии установлено, что поверхность оксида олова(IV) характеризуется более кислыми свойствами ($pH_{\text{равн.}} = 3,38$), чем поверхность оксида церия(IV). Степень сорбции в растворе бихромата калия на порошках 20 масс. % $\text{CeO}_2\text{--}80 \text{ масс. \% SnO}_2$, которые характеризуются $pH_{\text{равн.}} = 3,41$, составляет 6,2 мг $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{г}$ (сорбента).

Таблица 3

Свойства порошков оксидов систем $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$										
Хар-ка	Состав	CeO_2	масс. % SiO_2				масс. % SnO_2			
			20	50	80	100	20	50	80	100
a (CeO_2), нм		0,5411	0,5421	0,5434	0,5500	–	0,5415	0,5409	0,5416	–
ОКР (CeO_2), нм		13	6	3	1	–	16	23	15	–
$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$		49	51	162	185	422	32	13	16	25
$\Gamma_{\text{пор.}}$, нм		18	14	5	2	2	17	25	14	18
$\text{pH}_{\text{равн.}}$		4,67	4,68	4,83	5,84	6,19	3,74	4,04	3,41	3,38

Рис. 10. – Микрофотографии порошков: а – $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$; б – $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ с содержанием CeO_2 :

1 – 80 масс. %; 2 – 50 масс. %; 3 – 20 масс. %; 4 – 0 масс. %

Исследована каталитическая активность в реакции окисления метана оксидов системы 20 масс. % CeO_2 –80 масс. % SnO_2 , закрепленных на стекловоллоке. Данные материалы предложено получать из ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – SnCl_4 – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ по схеме, представленной на рис. 11, при температуре отжига 600 °С (обр. №1а), а также при температуре отжига 750 °С (обр. № 1б). Для сравнения получены образцы №2 путем последовательного нанесения на стекловоллоку ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и раствора $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ с последующей температурной обработкой при 750 °С.

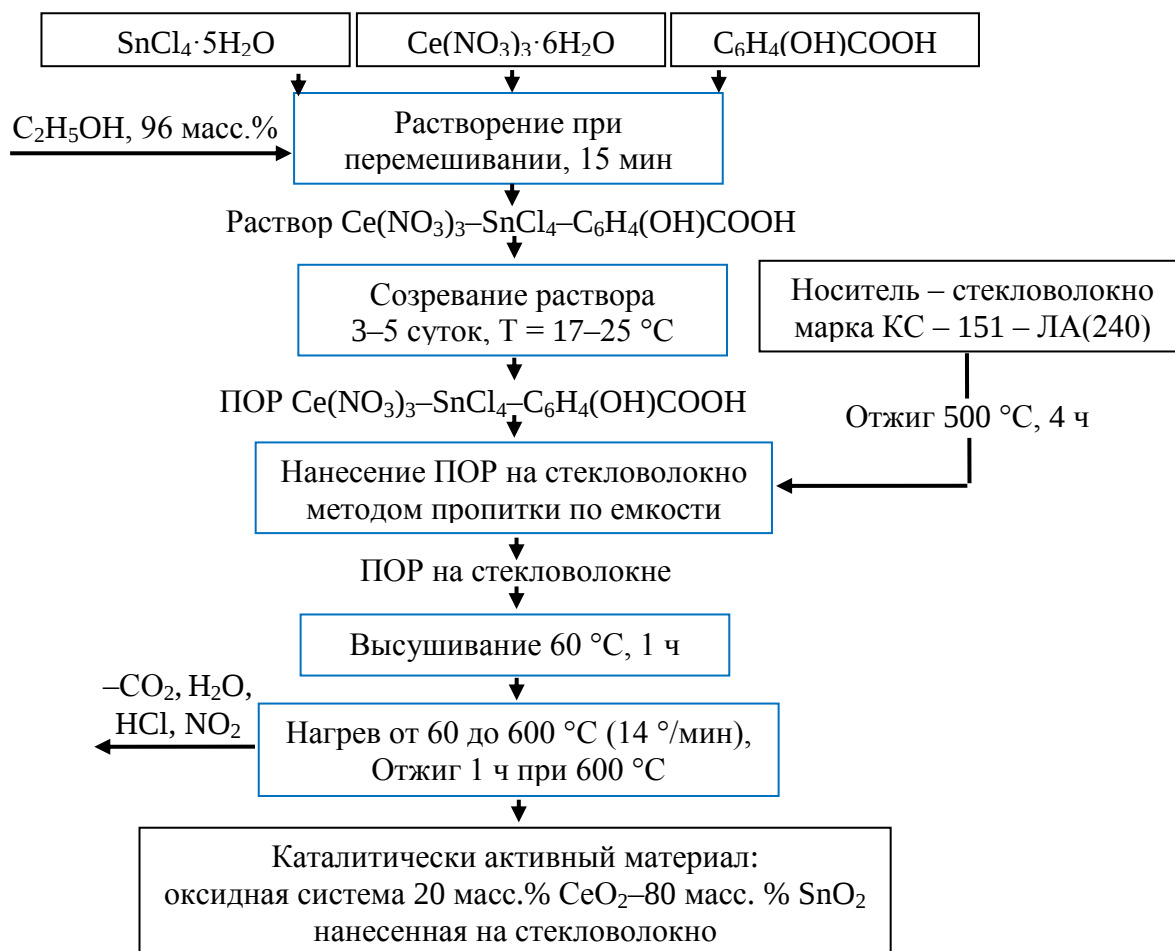


Рис. 11. Схема получения каталитически активного материала на основе системы CeO_2 – SnO_2

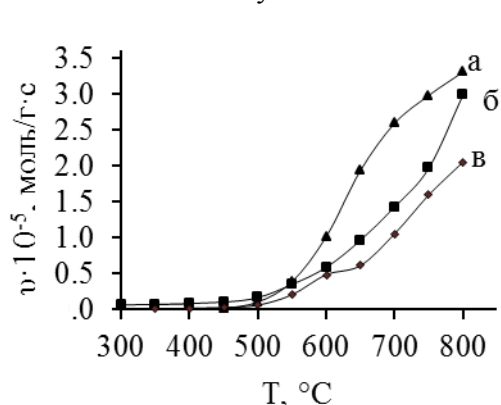


Рис. 12. Скорость окисления CH_4 на образцах №1 (а, б) и №2 (в), полученных при температуре: а – 600 °С; б, в – 750 °С

В данных композициях SnO_2 выступает в качестве активного компонента, а CeO_2 – в роле добавки, обеспечивающей хранение и перенос кислорода в реакции окисления. Установлено, что благодаря использованию ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – SnCl_4 – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ достигается равномерное распределение каталитически активных центров ($\text{Sn}^{\text{m+}}$, $\text{Ce}^{\text{n+}}$) по поверхности носителя. Процесс окисления метана на всех образцах начинается при ~500 °С (рис. 12). В области высоких температур наибольшей активностью обладают

обр. № 1а, полученные при 600 °С. Скорость окисления CH_4 на таких образцах в 1,5 раза выше, чем на обр. №1б, и в 1,9 раз выше, чем на обр. №2 (рис. 12).

Полученные по предложенной схеме (рис. 11) композиты $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, закрепленные на стекловолокне, могут быть рекомендованы для дальнейшего исследования в качестве катализаторов окисления УВ.

ВЫВОДЫ

1. В процессе формирования пленкообразующего раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ во времени происходит разрушение водородных связей между молекулами этилового спирта, гидролиз $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, его взаимодействие с салициловой кислотой и образование новых межмолекулярных связей в ПОР за счет электростатического взаимодействия растворенных веществ между собой и молекулами этанола. ТЭОС приводит к формированию в ПОР полимерного каркаса за счет реакции поликонденсации, структура которого прослеживается в морфологии получаемых пленок, тогда как SnCl_4 разрушает межмолекулярные связи в исследуемом ПОР, снижая его вязкость. Из растворов с низким значением вязкости и меньшим размером коллоидных частиц получают более тонкие пленки.
2. Основными стадиями термического разложения исследуемых ПОР являются удаление молекул кристаллизационной воды с разрушением межмолекулярных взаимодействий ($E_{\text{акт.}} = 20\text{--}27$ кДж/моль) и разложение нитрата гидроксосалицилата церия(III), хлорида гидроксосалицилата олова(IV) и полисилоксанов ($E_{\text{акт.}} = 91\text{--}138$ кДж/моль). При температуре 600 °С образуются оксидные системы $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$, состоящие из CeO_2 структуры флюорита, SnO_2 и SiO_2 структуры рутила и аморфной фазы, соответственно, характеризующиеся размером кристаллита CeO_2 15–24 нм ($\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$) и 2–17 нм ($\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$).
3. Условия термической обработки пленок оказывают влияние на оптическую толщину и морфологию синтезируемых покрытий. Получению тонких кристаллических пленок CeO_2 способствуют скорость набора температуры 14 °/мин, отжиг при 425 °С в течение 1 часа и последующее медленное охлаждение. Добавки SnO_2 , SiO_2 снижают показатель преломления и изменяют морфологию пленок. Увеличение содержания оксида олова(IV) приводит к увеличению каталитической активности и сорбционных свойств материалов на основе оксидной системы $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, введение оксида кремния(IV) увеличивает оптические характеристики пленок $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$.
4. Основными стадиями получения каталитически активных композитов 20 масс. % $\text{CeO}_2\text{--}80$ масс. % SnO_2 с равномерным распределением кислотных центров Льюиса на стекловолокне являются: термическая обработка стекловолокна, приготовление ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с заданным соотношением компонентов, созревание ПОР в течение 3–5 суток, нанесение последнего на стекловолокно методом пропитки по емкости и стадийная термическая обработка ($T_{\text{высуш.}} = 60$ °С, $T_{\text{отж.}} = 600$ °С).
5. Разработана технология получения оптически прозрачных, защитных покрытий $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ ($\omega(\text{SiO}_2) = 50\text{--}80$ масс. %) на стеклянных и кварцевых подложках, которые характеризуются толщиной 47–35 нм, коэффициентом пропускания в видимой области спектра 93–98 % и отношением $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}] = 1,1\text{--}1,5$.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в центральной печати

1. Козик В.В. Получение тонких пленок диоксида церия из растворов салицилата церия(III) / В.В. Козик, С.А. Кузнецова, **О.С. Халипова** // Журнал Химическая технология. – 2010. – Т. 11. – вып. 4. – С. 203–208;
2. Козик В.В. Влияние условий синтеза на свойства тонких пленок оксида церия(IV) / В.В. Козик, С.А. Кузнецова, **О.С. Халипова** // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 208–211;
3. **Халипова О.С.** Влияние салициловой кислоты на процесс термолитиза пленкообразующего раствора на основе нитрата церия (III) / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4. – С. 74–77;
4. Козик В.В. Получение тонких композитных пленок $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ / В.В. Козик, **О.С. Халипова**, С.А. Кузнецова, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков // ДАН, серия «Химия» вестник. – 2012. – Т. 444. – № 3. – С. 172–175;
5. **Халипова О.С.** Адсорбционные свойства оксида церия(IV) / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 74–77;
6. **Халипова О.С.** Синтез каталитически активных материалов $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ с применением пленкообразующего раствора / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик, С.И. Галанов // Неорганические материалы.. – 2013. – Т. 49. – № 7, – С. 729–732;
7. **Халипова О.С.** Синтез и свойства пленок $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 8. – С. 1005–1010;
8. **Khalipova O.S.** Electrochemical synthesis and characterization of Gadolinia-Doped Ceria thin films / O.S. Khalipova, V. Laira, A. Ringuede // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 116. – P. 183–187;
9. **Халипова О.С.** Состав и свойства композитных пленок $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$, полученных из пленкообразующего раствора / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 9. – С. 1143–1147;

Другие публикации

10. Козик В.В. Синтез пленок CeO_2 из солей церия (III) / В.В. Козик, С.А. Кузнецова, **Халипова О.С.** // Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии: сб. статей Всероссийской с международным участием конф. –Томск, 2008. – Т. 2. – С. 216–219;
11. **Халипова О.С.** Кислотные свойства поверхности нанопорошков CeO_2 / О.С. Халипова // Физика и химия высокоэнергетических систем: материалы V Всероссийской конференции молодых ученых. – Томск. – 2009. – С. 586–588;
12. Козик В.В. Свойства и морфология поверхности пленок CeO_2 / В.В. Козик, С.А. Кузнецова, **О.С. Халипова** // Химия – XII век: новые технологии, новые продукты: материалы XII научно-практической конференции. – Кемерово. – 2009. – С. 137–139;
13. **Халипова О.С.** Формирование пленкообразующих растворов на основе салицилатов олова(IV) и церия(III) / О.С. Халипова // Химия и химическая технология в XII веке: материалы X юбилейной научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Томск. – 2009. – С. 79–80;
14. **Халипова О.С.** Синтез нанопорошков CeO_2 из высушенных растворов / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова // Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике: тезисы докладов 2-й всероссийской школы конференции молодых ученых. – Екатеринбург. – 2009. – С. 32–34;
15. Козик В.В. Влияние условий синтеза на свойства тонких пленок CeO_2 / В.В. Козик, С.А. Кузнецова, **О.С. Халипова** // Наука в информационном пространстве: материалы V научно-практической конференции. – Днепрпетровск. – 2009. – С. 85–89;

16. **Халипова О.С.** Влияние морфологии поверхности на оптические свойства пленок CeO_2 / О.С. Халипова // Проблемы естествознания: материалы Молодежной научной конференции ТГУ. – Томск. – 2009.;
17. **Халипова О.С.** Процессы формирования пленкообразующего раствора на основе салицилата церия(III) / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова // Тезисы докладов XLVI Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии. – Москва. – 2010. – С. 85–86;
18. **Халипова О.С.** Влияние условий синтеза на состояние поверхности оксида церия(IV) / О.С. Халипова // Ломоносов – 2011: материалы XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. – Москва. (www.lomonosov-msu.ru);
19. **Халипова О.С.** Формирование CeO_2 при термической деструкции высушенных растворов на основе нитрата церия (III) / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик // Фундаментальное и прикладное материаловедение: сб. тр. VIII Международной научной школы конференции. – Барнаул. – 2011. – С. 110–115;
20. **Халипова О.С.** Получение тонких пленок оксидов SnO_2 , ZnO , CeO_2 из пленкообразующих растворов / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград. – 2011. – С. 201;
21. **Халипова О.С.** Синтез тонкопленочных материалов $\text{CeO}_2\text{:SnO}_2$ из пленкообразующего раствора / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова // Химия под знаком «СИГМА» исследования, инновации, технологии: тр. Всероссийской научной молодежной школы – конференции. – Омск. – 2012. – С. 110–111.;
22. **Халипова О.С.** Получение сорбентов на основе CeO_2 / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова // Наукоемкие химические технологии – 2012: тезисы докладов XIV международной научно-технической конференции. – Тула. – 2012. – С. 369;
23. Пичугина А.А. Синтез пленок CeO_2 с добавкой SiO_2 / А.А. Пичугина, **О.С. Халипова** // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск. – 2012. – Т.1. – С. 106–108;
24. **Халипова О.С.** Влияние добавки тетраэтоксисилана на формирование пленкообразующего раствора соли церия(III) / О.С. Халипова // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Общероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 80-летию химического факультета ТГУ. – Томск. – 2012. – С. 96–98;
25. **Халипова О.С.** Синтез пленок $\text{SiO}_2\text{:Ce}$ и $\text{SiO}_2\text{:Sn}$ по золь-гель технологии / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик // Золь-гель-2012: тезисы второй конференции стран СНГ. – Севастополь. – 2012. – С. 122;
26. **Халипова О.С.** Золь-гель синтез оптически прозрачных материалов на основе $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова // Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России: материалы Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «РЗМ-2013». – Северск. – 2013. – С. 83.
27. **Халипова О.С.** Физико-химические процессы формирования пленок $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Общероссийской с международным участием научной конференции. – Томск. – 2013. – С. 96–98;
28. **Халипова О.С.** оптические свойства и дефектность поверхности тонкопленочных материалов на основе $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ / О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик // Золь-гель-2014: тезисы третьей конференции стран СНГ. – Суздаль. – 2014. – С. 122;