

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
FÜÜSIKA INSTITUUT

Maarja Pohl

**TITAANKARBIIDI JA SÜSINIKNANOTORUDE
KOMPOSIIDI SÜNTEESIMEETODI VÄLJATÖÖTAMINE
KASUTADES SOOL-GEEL TEHNOLOOGIAT**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: MSc Madis Umalas

Tartu 2014

SISUKORD

1. Sissejuhatus	5
2. Kirjanduse ülevaade	8
2.1. Karbiidsed materjalid.....	8
2.1.1. Karbiidi mõiste.....	8
2.1.2. Karbiidide süntees	8
2.1.3. Karbiidide rakendused.....	9
2.2. Süsiniknanotorud	10
2.2.1. Süsiniknanotoru mõiste	10
2.2.2. Süsiniknanotorude omadused ja rakendused.....	11
2.3. Süsiniknanotorudega tugevdatud (keraamilised) komposiitmaterjalid.....	14
2.4. Sool-geel meetod	15
2.4.1. Sool-geel meetodi ülevaade	15
2.4.2. Karbiidsete komposiitmaterjalide süntees sool-geel meetodil.....	16
2.4.3. Metallialkoksiidide sool-geel protsessid	16
3. Eksperimentaalne osa	18
3.1. Eksperimentides kasutatud ained ja seadmed	19
3.1.1. Kasutatud ainete füüsikalised ja keemilised omadused	19
3.1.2. Kasutatud ainete kuivatamine ja ohutus.....	19
3.2. Titaankarbiidi ja süsiniknanotorude komposiidi väljatöötamine.....	21
3.2.1. Süsiniknanotorude dispersiooni valmistamine.....	21
3.2.2. Titaankarbiidi ja süsiniknanotorude komposiidi lähteaine süntees.....	21
3.2.3. Lähteaine pürolüüs	23
3.2.4. Karbotermiline taandamine	23
3.2.5. Komposiidi karakteriseerimine	24
4. Tulemuste analüüs	25

5. Kokkuvõte ja järeldused	32
5.1. Kokkuvõte.....	32
5.2. Järeldused.....	32
6. Summary.....	34
7. Tänuavaldused	35
8. Kasutatud kirjandus	36
9. Lisad	40

Töös kasutatud lühendid ja mõisted:

Aerogeel – superkriitilistes tingimustes kuivatatud geel, mille tulemusena geeli ruumala ei kahane [1]

CNT – süsiniknanotoru (ingl. k. *carbon nanotube*)

Geel – süsteem, mis koosneb nii tahkest kui vedelast faasist [1]

Jäikus – keha või tarindi võime vastu panna deformeerumisele, tavaliselt elastsusmooduli ja geomeetrilise karakteristiku korrutis [2]

Kserogeel – normaaltingimustes kuivatatud geel, mille tulemusena geeli ruumala kahaneb. Alge „märja“ geeliga võrreldes väheneb ruumala 5-10 korda [1]

Kõvadus – materjali võime vastu panna kohalikule plastsele deformatsioonile [2]

MWCNT – mitmeseinaline süsiniknanotoru (ingl. k. *multi wall carbon nanotube*)

Purunemissitkus – materjali sitkusnäitaja; materjalis prao edasiarenemiseks kuluv eritöö [2]

PVP – polüvinüülpirrolidoon

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop (ingl. k. *scanning electron microscope*)

Sool – stabiilne kolloidosakeste või polümeeride dispersioon lahuses [1]

STM – skaneeriv tunnelmikroskoop (ingl. k. *scanning tunneling microscope*)

SWCNT – üheeseinaline süsiniknanotoru (ingl. k. *single wall carbon nanotube*)

TEM – transmissioonelektronmikroskoop (ingl. k. *transmission electron microscope*)

TiC – titaankarbiid

TGA – termogravimeetriline analüüs (ingl. k. *thermogravimetric analysis*)

XPS – röntgenfotoelektronspektroskoopia (ingl.k. *X-ray photoelectron spectroscopy*)

XRD – röntgenstruktuuranalüüs (ingl. k. *X-Ray diffraction*)

1. Sissejuhatus

Kiirelt arenevad masina-, lennuki- ja kosmosetööstus vajavad järjest enam vastupidavaid, kuid odavaid materjale, mis suudaksid rahuldada tehnoloogia jõudsast arengust ja majanduslikust olukorrast tekkinud nõudmisi. Viimasel kümnendil on tööstuse ja teaduse huviorbiiti tõusnud vastupidavate kõrgtemperatuursete keraamiliste komposiitmaterjalide väljatöötamine. Üheks peamiseks keraamiliste komposiitmaterjalide arendustöö teemaks on kujunenud süsiniknanotorude kasutamine armatuurina, et suurendada suhteliselt haprate keraamiliste materjalide sitkust. Välja on kujunenud arusaam, et süsiniknanotorud võiksid käituda keraamilises maatriksis nagu terasvardad raudbetoonis, tänu millele oleks maatriksmaterjal löökpingele vastupidavam, sest süsiniknanotorud peataksid pingel tekkinud prao edasiliikumise. Sitkuse suurendamiseks sobivad 1991. aastal Ijima poolt avastatud süsiniknanotorud oma spetsiifiliste füüsikaliste ja keemiliste omaduste tõttu, mis tulenevad nanotorude unikaalsest struktuurist. Inbaraj [3] on oma teadustöös näidanud, et juba väike (0,5 % massi järgi) süsiniknanotorude kontsentratsioon alumiiniumoksiidi maatriksis suurendab materjali purunemissitkust 4,2-st 6,5 MPa·m^{1/2}-ni.

Masinaehitus- ja lennukitööstuses on kõvaduse (Mohsi skaalal 9-9.5) ja kõrge sulamistemperatuuri (3065 °C) poolest tuntud titaankarbiid väga oluline tehnoloogiline materjal. Nende omaduste tõttu on titaankarbiid väga hea materjal näiteks lõiketööriistade terade valmistamisel, abrasiivmaterjalina, sulatustiigli materjalina, lennuki ja kosmosesüstikute kere- ja mootoridetailide materjalina jne. Titaankarbiidi puuduseks sarnaselt teistele keraamilistele materjalidele, on haprus. Keraamilised materjalid on umbes kümme korda hapramad kui metallid ja metallisulamid.

Tavapäraselt valmistatakse titaankarbiid titaandioksiidi ja süsiniku mehaanilise jahvatamise ja karbotermilise taandamise meetodil kõrgetel temperatuuridel (1700-2300 °C) pika aja vältel (10-24 tundi). Sool-geel tehnoloogiat kasutades toimub karbiidistumine madalamatel temperatuuridel (1350 °C), sest väiksem difusioonidistants võimaldab reaktsioonil toimuda madalamal temperatuuril ning karbiidistumine on ka ajaliselt lühem (ca 1 tund). Erinevalt mehaanilisest segamisest, ei saa sool-geel meetodi kasutamisel süsiniknanotorud segamisel kahjustada.

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks seati süsiniknanotorudega lisandatud titaankarbiidi sünteesimeetodi väljatöötamine sool-geel meetodil, et parandada titaankarbiidi sitkust. Püstitatud eesmärgini jõudmiseks tuleb lahendada võtmeprobleem –

kuidas saavutada homogeenne süsiniknanotorude jaotus TiC-di maatriksis. Nanotorude puntrad on maatriksis pragude tekkimise allikaks ning see võib vastupidiselt soovitud suurendada maatriksi haprust. Käesolevas töös lahendati süsiniknanotorude homogeenne jaotuse probleem dispergeeritud süsiniknanotorude lahuse lisamisega otse titaankarbiidi lähteaine sooli. Dispergeeritud lahuse lisamisel titaankarbiidi lähteaine sooli kaetakse nanotorud omakorda lähteaine sooli kihiga. Sooli kuivatamisel ei tõmbu nanotorud tagasi puntrasse, sest on kaetud surfaktandi ja TiC-di lähteaine kihiga.

Püstitatud eesmärgi täitmiseks oli vaja töö jagada mitmeks etapiks:

- selgitada välja stöhhiomeetrilise titaankarbiidi moodustumiseks vajalik alkoksiidi ja süsiniku allika (benseen-1,4-dioli) moolisuhe;
- kasutades sool-geel tehnoloogiat, töötada välja meetod süsiniknanotorude TiC maatriksisse viimiseks;
- määrata Raman spektroskoopia ja XRD analüüsi abil TiC komposiidi koostis;
- iseloomustada SEM-iga karbotermiliselt taandatud proovide osakeste suurust ja süsiniknanotorude homogeensust saadud komposiidis.

Töö uudsus seisneb võtmeprobleemi (homogeenne süsiniknanotorude jaotuse saavutamine maatriksis) lahendamises sool-geel meetodil karbiidide ja süsiniknanotorude komposiitide väljatöötamiseks. Me ei leidnud kirjandusest viiteid sool-geel meetodi kasutamisest eespool kirjeldatud komposiidi valmistamiseks.

Käesoleva töö temaatika on atraktiivne keraamikatööstusele, sest antud karbiidsete komposiitide tootmine muutuks majanduslikult soodsamaks – väheneksid tootmiskulud ja vastupidavamad karbiidset keraamikat on võimalik rakendada uutes kasutusvaldkondades. Esialgu on veel raske käesoleva töö tulemit tööstusele kasutamisel reklaamida, küll aga sobiks töö alusuuringuks järgnevale rakendusuuringuks, mille käigus hinnatakse saadud uute omaduste ja tehtavate kulutuste tasuvuse suhet.

Sool-geel tehnoloogia laialdasemale kasutusele võtmisele on kaasa aidanud Tartu Ülikooli teadurid Tanel Tätte, Kristjan Saal ja nende juhendatavad: doktorandid, magistrin- ning bakalaureuseastme üliõpilased, kes on sool-geel tehnoloogiat kasutanud mitmete erinevate uurimisobjektide valmistamiseks. Samuti on Tartu Ülikoolis sool-geel tehnoloogiaga valmistatud elektro-optilised pinnakatted juba leidnud tööstusliku väljundi [4]. Tehes koostööd Tallinna Tehnikaülikooliga on sealse Materjalitehnika instituudi

teadlased huvitatud antud töös välja töötatud kompsiidi kokkupressimisest ja edasisest mehaanilisest karakteriseerimisest.

Autor on iseseisvalt läbi viinud kõik kserogeelide sünteesimised ja interpreteerinud proovide karakteriseerimise käigus saadud XRD difraktogrammid, Raman spektrid ning SEM-i kujutised. Töö sisulise osa on kirjutanud ja vormistanud autor iseseisvalt. Juhendajaga koostöös on eelnevalt paika pandud vastavad sünteesiparameetrid ja juhendajalt pärinevad spetsiifilised nõuanded proovide sünteesimiseks ja järeltöötamiseks. Tööde ohutus tagati kõigi laboris töötamise nõuete täitmisega, konsulteerides täiendavalt vastavate spetsialistidega.

Bakalaureusetöö erinevaid osasid on tutvustatud rahvusvahelisel konverentsil „Fourteenth International Conference on the Science and Applications of Nanotubes“, Satellite Symposium Nanocarbon composites (NCC13), 29 Juuni 2013, Tallinn ja TÜ Füüsika Instituudi üliõpilasstipendiumi konkursil.

2. Kirjanduse ülevaade

Kirjanduse ülevaade on koostatud erialase kirjanduse ning artiklite põhjal, kasutades andmebaase SciFinder Scholar, ScienceDirect, Wiley Online Library, SigmaAldrich ja otsingumootorit Google.

2.1. Karbiidsed materjalid

2.1.1. Karbiidi mõiste

Karbiidid on metallide ja mõnede mittemetallide süsiniku ühendid, mille elektronegatiivsus on väiksem kui süsinikul. Karbiidid liigitatakse vastavalt keemilise sideme tüübile nelja rühma: metallilised, kovalentsed, siirdemetallide ja soola taolised karbiidid.

Kovalentseteks nimetatakse karbiide, kus süsinik on karbiidi moodustanud sarnase elektronegatiivsusega elemendiga, näiteks boori (B) või räniga (Si). Siirdemetallide karbiidides moodustab süsinik karbiide VII ja VIII rühma siirdemetallidega, nagu näiteks mangaani (Mn), raua (Fe), koobalti (Co) ja nikli (Ni) aatomitega. Soola taolised (ioonilised) karbiidid moodustuvad siis, kui süsinik moodustab karbiide I, II ja III rühma elementidega, kus süsiniku ja teise elemendi elektronegatiivsuste erinevus on umbes kahekordne.

Metallilisteks karbiidideks nimetatakse keemilisi ühendeid, mille korral süsinik moodustab karbiide elementidega, nagu näiteks titaan (Ti), vanaadium (V), kroom (Cr), tsirkoonium (Zr), nioobium (Nb), molübdeen (Mo), hafnium (Hf), tantaal (Ta), volfram (W) jne. Metalliliste karbiidide moodustumine saab võimalikuks, sest kahe elemendi elektronegatiivsuste erinevus on suur, süsiniku aatom on raadiuselt palju väiksem kui teise elemendi aatom ning süsinik saab „pugeda“ metalli kristallvõre tühimikesse. Metallilistel karbiididel on kõrged sulamistemperatuurid, suur kõvadus ja nad on keemiliselt inertsed [5].

2.1.2. Karbiidide süntees

Traditsiooniline meetod siirdemetallide karbiidide valmistamiseks on metalli või metallihüdriidi ja süsiniku vaheline reaktsioon. Saavutamaks puhtaid homogeense struktuuriga materjale on vajalik inertgaasi või vaakumi (10^{-2} mbar) olemasolu ning kõrge temperatuur (ca 2000 °C). Karbiidide sünteesimeetodid on kokkuvõtvalt toodud järgmiste reaktsioonivõrranditega:

- Otsene reaktsioon (1), (2) metalli või metallhüdroksiidi sulatamisel või paagutamisel süsinikuga vaakumis või inertses atmosfääris:



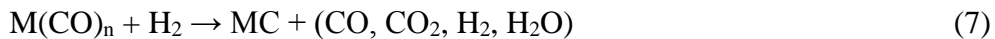
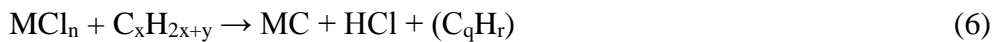
- Metallioksiidi ja ülehulgas süsiniku vaheline reaktsioon (3) inertatmosfääris:



- Reaktsioon (4), (5) metalli ja süsinikku sisaldava gaasi vahel:



- Reaktsioon (6), (7) metallihalogeniidiga või süsinikku sisaldava karbonüülse gaasiga:



Homogeense struktuuri saamiseks peab karbiidide sünteesimisel mitme tunni vältel kasutama temperatuure üle 2000 °C. Kõrge temperatuur tagab metallkarbiidist hapnikusaaste eemaldamise ning selle tulemusena saadakse puhtamad karbiidid [6].

2.1.3. Karbiidide rakendused

Karbiide kasutatakse enamasti kõrget temperatuuri ja kulumiskindlust vajavates pinnakatetes ja lõiketööriistades. Ränikarbiidi (SiC) kasutatakse portselani, tulekindlate telliste, ahju sisevooderduste ja liivapaberi tootmiseks ning pooljuhttehnoloogias. Berülliumkarbiidi (Be₂C) kasutatakse tuumareaktorite südame materjalina. Boorkarbiid (B₄C) kasutatakse lihvimisketaste ja -otsakute pinnakatete materjalina ning tuumareaktorite varjestusmaterjalina. Tsirkooniumkarbiidi (ZrC) kasutatakse kõrgetemperatuursete elektrijuhtmete ja lõiketööriistade terade valmistamiseks [7].

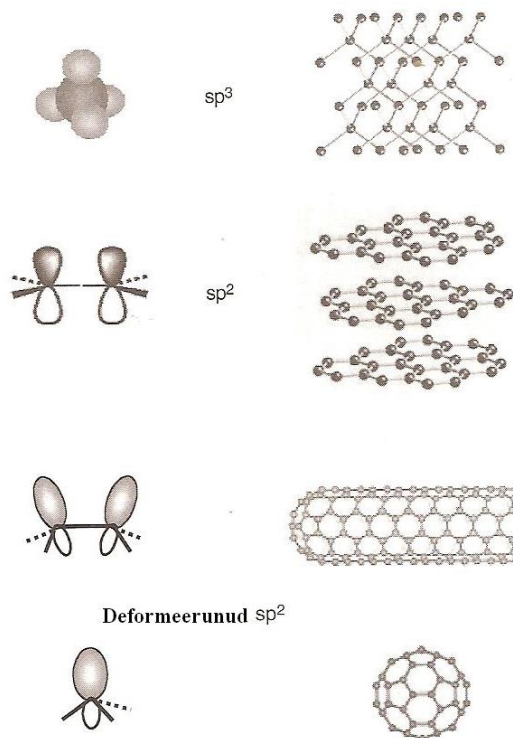
Titaankarbiid (TiC) on kõrge sulamistemperatuuriga (3065 °C), suure tugevusega (2470–2800 kg·mm⁻²), madala tihedusega (4,93 g/cm³), hea elektrijuhtivusega (30·106 Ω·cm) ja hea abrasiionkulumiskindlusega. Eelnevalt mainitud omaduste tõttu on titaankarbiid rakendatav kulumiskindla materjalina lõiketööriistades ja abrasiivmaterjalina, samuti tiiglimaterjalina metallide sulatamiseks. Kermetides võib titaankarbiid asendada volframkarbiidi (WC), sest mõlemad on tugevad ja kulumiskindlad materjalid. Titaankarbiidi sideaineks saab kasutada odavamat ja vähemmürgist niklit, samas kui volframkarbiidi sideaineks on rohkem mürgisem koobalt [8].

2.2. Süsiniknanotorud

Alates süsiniknanotorude avastamisest 1991. aastal on laialdaselt tegeldud nanotorude sünteesi meetodite ja rakenduste uurimisega. Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis on tegeletud süsiniknanotorude kasvatusmeetodite väljatöötamise ja nanotorude omaduste uurimisega ning samal teemal on kaitstud doktoritöö [9]. Andmebaasi SciFinder Scholar andmetel on alates 1991. aastast süsiniknanotorude kohta ilmunud üle 90 000 artikli.

2.2.1. Süsiniknanotoru mõiste

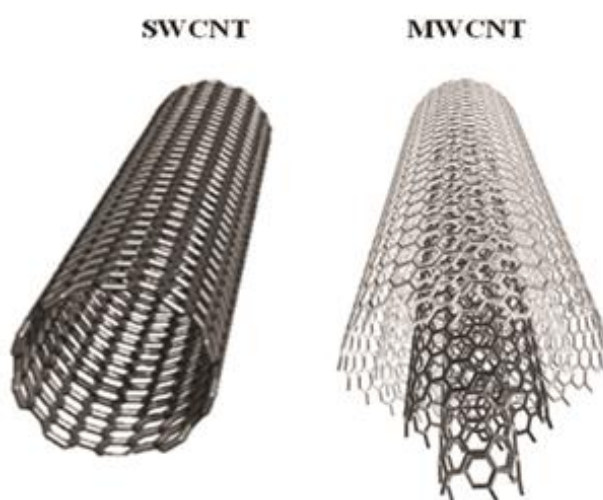
Süsinik on võimeline moodustama erinevaid keemilisi sidemeid nii süsiniku enda kui mitmete teiste elementidega. Keemiliste sidemete mitmekesisuse tõttu esineb süsinikul tahkes faasis kolm allotroopi: teemant, grafiit ja fullereenid. Süsiniku erinevad allotroobid on võimalikud, sest seotud süsiniku aatomis täidavad elektronid vastavalt sp^3 , sp^2 või sp hübriidorbitaali (joonis 1). Fullereenid on süsiniku aatomitest koosnevad molekulid, mis moodustavad sfääri või silindri. Esimene fullereen (C_{60} molekul) avastati aastal 1985. Fullereen C_{60} on 60-est süsiniku aatomist koosnev pallikujuline molekul, kus süsiniku aatomid on hõivanud sp^2 hübriidorbitaalid. Silindrikujulisi fullereene nimetatakse süsiniknanotorudeks. On oluline märkida, et süsiniknanotorudel esineb väga suur pikkuse ja diameetri suhe [10].



Joonis 1. Süsiniku erinevad vormid vastavalt sidemete hübriidatsiooni tüübile [10].

Esimesed torujad süsinikustruktuurid ehk süsiniknanotorud avastas 1991. aastal Iijima ja need koosnesid mitmest rulli keeratud grafiidi lehest. Tegemist oli 3-30 nm diameetriste mitmeseinaliste süsiniknanotorudega. Mitmeseinaliste nanotorude uurimise käigus 1993. aastal tehti kindlaks ka 1-2 nm diameetriste üheseinaliste nanotorude olemasolu [11].

Struktuuri järgi saab süsiniknanotorud jaotada ühe-, kahe- ja mitmeseinalisteks süsiniknanotorudeks. Ühest grafeenilehest koosnevat nanotoru nimetatakse üheseinaliseks. Mitmeseinaliste nanotorude puhul on tegemist mitme üksteise sees oleva kontsentrilise silindrilise grafeeni lehega (joonis 2).



Joonis 2. SWCNT – üheseinaline süsiniknanotoru, MWCNT – mitmeseinaline süsiniknanotoru [12].

Tänapäevaks on välja kujunenud kolm põhilist meetodit nanotorude sünteesimiseks: kaarlahendus, laserablatsioon ja katalüütiline aurufaasist sadestamise meetod. Süsiniknanotorude omaduste määramiseks kasutatakse näiteks fotoluminesents-spektroskoopiat, röntgenfotoelektronspektroskoopiat (XPS), elektronmikroskoopiat (SEM, TEM), skaneerivat tunnelmikroskoopiat (STM), röntgendifraktsiooni (XRD), Raman spektroskoopiat, termogravimeetrist analüüsi (TGA) jne [11].

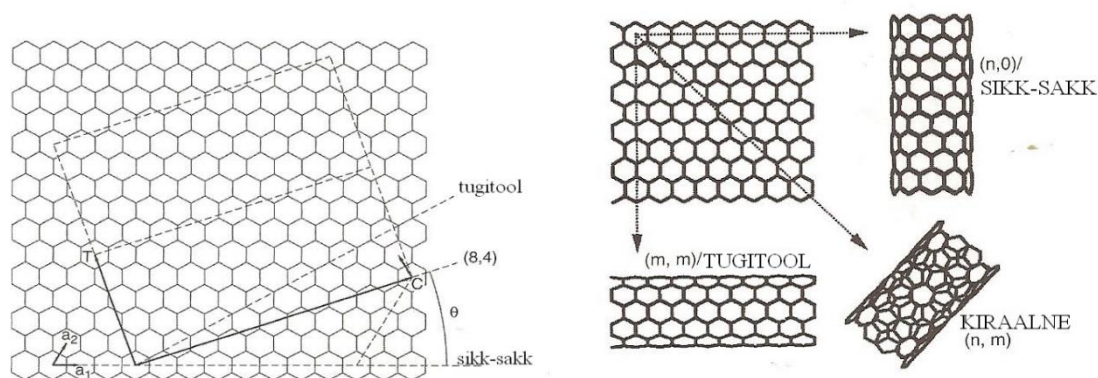
2.2.2. Süsiniknanotorude omadused ja rakendused

Süsiniknanotorudel on suurim mõõdetud Youngi mooduli väärtus, 1-1,4 TPa. Süsiniknanotorude tõmbetugevuseks on mõõdetud üle 50 GPa. Maksimaalne

deformatsioon üheseinalistel torudel on $> 10\%$, mis on suurem kui enamikel struktuursetel materjalidel. Nanotorude erakordsed mehaanilised omadused tulenevad süsinik-süsinik kovalentsest sidemest ja ühtlasest heksagonaalsest võrgustikust. Lisaks on süsiniknanotorude soojusjuhtivus mööda peatelge kõrge, tavaliselt umbes $1750\text{-}5800\text{ W/mK}$ [13].

Termogravimeetrilise analüüsi põhjal on kindlaks tehtud, et mitmeseinalised süsiniknanotorud on õhu käes stabiilsed kuni 420 °C -ni. Sellest kõrgemal temperatuuril hakkavad süsiniknanotorud hapniku juuresolekul oksüdeeruma ja lagunema. Inertses argooni keskkonnas süsiniknanotorusid sisaldavaid proove kuumutades on täheldatud massikadu alates 800 °C -st. Süsiniknanotorude degradeerumine sõltub ka kuumutamise kiirusest [14].

Süsiniknanotorud võivad vastavalt kiraalsusele olla metallilise või pooljuht elektrijuhtivusega. Grafeenilehe kokkurullimisel tekivad erinevad struktuurid, mida iseloomustab kiraalsusvektor $C_h = na_1 + ma_2$. Kiraalsusvektori järgi saab süsiniknanotorud jaotada „sikk-sakk“ struktuuriga, „tugitooli“ struktuuriga ja kiraalseteks nanotorudeks (joonis 3). Kiraalsusvektor on defineeritud vektoriga (m, n) , kus m ja n on täisarvud ($0 \leq |m| \leq n$) ning a_1 ja a_2 on grafeenilehe suunalised ühikvektorid [15].



Joonis 3. Grafeenilehest erineva kiraalsusega süsiniknanotorude moodustamine (vasakul) ning sikk-sakk, tugitooli ja kiraalne nanotoru (paremal) [10].

Süsiniknanotorud võiksid oma mehaaniliste omaduste tõttu leida laialdast kasutust paljudes erinevates tööstusvaldkondades. Süsiniknanotorud võiksid rakendust leida komposiitmaterjalides, kus nad parandaksid näiteks komposiitmaterjali jäikust, tugevust ja sitkust. Süsiniknanotorude võimalikud kasutusala on veel mikroelektronikas transistorites, energia salvestamisel liitium-ioon akudes ja päikesepaneelides.

Kütuseelementides saavad süsiniknanotorud asendada platinat. Biotehnoloogias on võimalik süsiniknanotorusid kasutada, sest nad ühilduvad keemiliselt biomolekulidega [16]. Meditsiinis sobivad süsiniknanotorud „tellingmaterjaliks“ koerakkude levikul ja luu moodustumisel [17].

2.3. Süsiniknanotorudega tugevdatud (keraamilised) komposiitmaterjalid

Mehaanilistest omadustest on keraamilistes komposiitmaterjalides olulised materjali sitkus ja vastupanu murdumisele. Enamik keraamilisi materjale on jäigad ja kõvad, kuid haprad ehk madala purunemissitkusega. Sitkust saab suurenda, lisades maatriksmaterjali energiat neelavaid ja murdumispragude edasiliikumist takistavaid osakesi. Süsiniknanotorud neelavad ja seega hajutavad oma heade elastsete omaduste tõttu mehaanilise pinge energiat ja selle tulemusena komposiidi sitkus suureneb. Samuti käituvad süsiniknanotorud maatriksi murdumiskohtades kui „ühenduslülid“ ja vähendavad pragunemist [18].

Komposiitmaterjali mehaaniliste omaduste paranemine sõltub süsiniknanotorude dispersioonist, funktsionaliseerimisest, süsiniknanotorude vahelistest van der Waalsi vastasmõjudest ning süsiniknanotorude ja maatriksi vahelisest piirpinnast [19]. Üheks olulisemaks aspektiks komposiitmaterjalide mehaaniliste omaduste parandamisel on süsiniknanotorude dispersioon maatriksis. Mida suurem on maatriksi ja lisandi kokkupuuteala, seda optimaalsem on mehaanilise pinge ülekandumine. Süsiniknanotorude aglomeraatide olemasolu maatriksis halvendab materjali tugevust, sest süsiniknanotorude puntrad käituvad pragunemise allikatena [20]. Materjalide edasisel töötlemisel saavad komposiidi sitkuse suurendamiseks takistuseks paagutamiseks vajalikud kõrged temperatuurid (ca 2000 °C), sest süsiniknanotorud võivad sellistel temperatuuridel hakata lagunema.

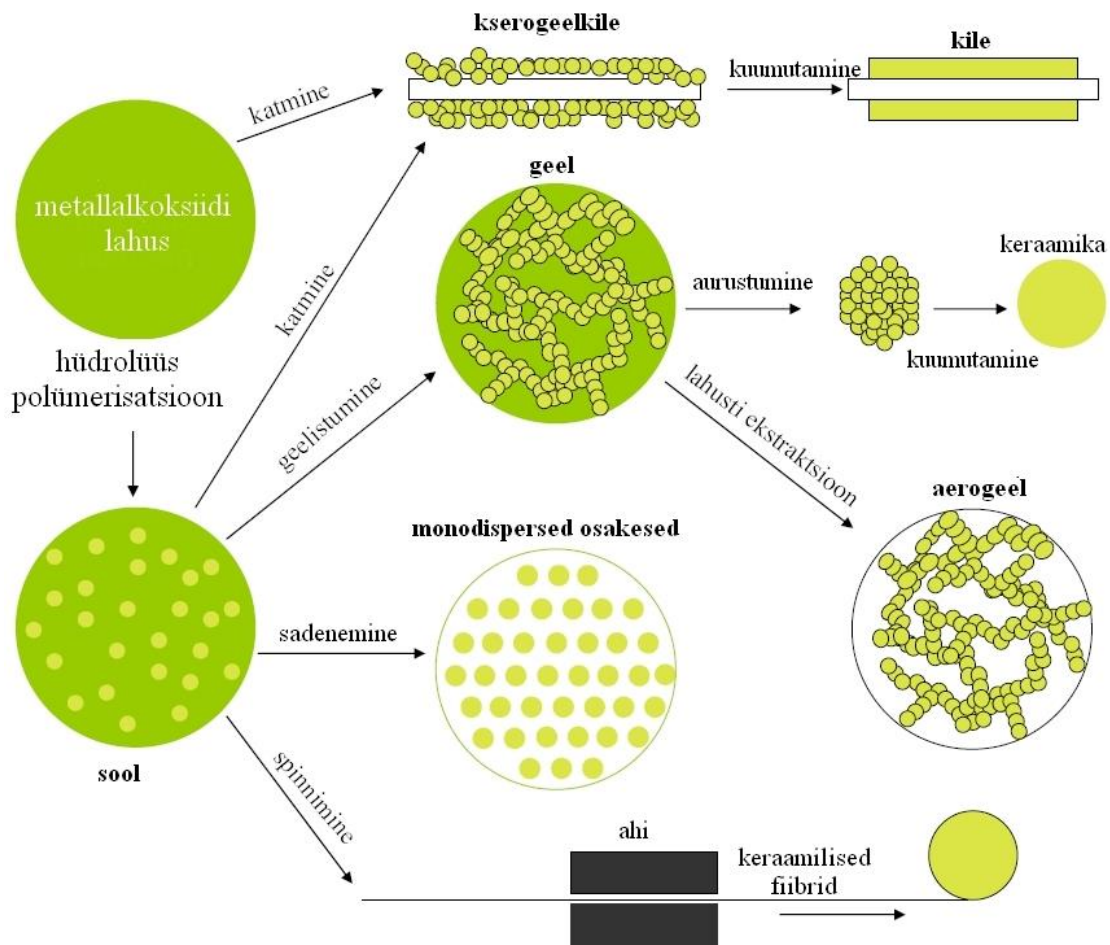
Levinud meetodid nanokomposiitide valmistamiseks on mehaaniline jahvatamine, sool-geel süntees ja termiline pihustamine. Mehaaniline jahvatamine on tööstuslikult lihtne, kuid lõhub nanotorusid ning selle meetodiga on keeruline saada puhtaid ja homogeenseid lõpp-produkte [18]. On täheldatud, et piisab juba väga väikesest süsiniknanotorude kogusest (0,25 % - 2 %), et komposiidi mehaanilised omadused paraneksid [22, 23].

Süsiniknanotorusid on kasutatud sool-geel meetodil alumiiniumoksiidi tugevdamiseks ja täheldati, et CNT-de lisamisel kasvas kõvadus 12,1% [21]. Kiletõmbamise ja lamineerimise meetodil (ingl. k. *tape casting*) on täheldatud ränikarbiidi ja süsiniknanotorude komposiidi korral sitkuse suurenemist 6,7-lt $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 8,7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ peale [22]. Tugevdatud on kroomkarbiidi pinnakatteid ning süsiniknanotorude lisamisel täheldati elastsusmooduli 25 % kasvu ja mikrokõvaduse 40 % kasvu [23].

2.4. Sool-geel meetod

2.4.1. Sool-geel meetodi ülevaade

Sool-geel meetod põhineb tahke materjali valmistamisel, mis saab alguse lahusesse sooli (nanoosakeste dispersioon) tekitamisest, mis sobivates tingimustes seejärel geelistub. Geeli kuumutamisel lahus eemaldatakse ja sõltuvalt kasutatud temperatuurist materjal tiheneb ja kristalliseerub. Lähteaineid on võimalik segada molekulaarsel tasandil, mis võimaldab kasutada madalamaid temperatuure ja tagab, et lõpp-produktid on homogeenema struktuuriga. Tüüpiliselt kasutatakse lähteainetena metallialkoksiide. Hüdrolyüsi, kondensatsiooni, vanandamise ja termilise töötamise protsesside tulemusena saadakse metallioksiid. Lõpp-produkti osakeste suurust, morfoloogiat ning poorsust (nanopulbrid, kiled, fiibrid, monoliidid, aergeelid jne) on lihtne kontrollida reaktsiooni tingimusi varieerides (joonis 4). Sool-geel meetodi puuduseks on alkoksiidide niiskustundlikkus, mille tõttu on valmistatavate materjalide reprodutseerimine keeruline [24].



Joonis 4. Sool-geel tehnoloogia ja produktid [25].

Tartu Ülikoolis on sool-geel meetod laialt kasutusel mitmesuguste uurimisobjektide valmistamiseks. Sünteesitud on karbiidseid materjale [26], metallioksiidseid mikrotorukesi [27], fiibreid [28], oksiidseid kilesid [29, 30] ja elektroptilisi kilesid [4]. Lisaks on sool-geel meetodit kasutades välja töötatud metallioksiidist skaneeriva teravikmikroskoopia teravik [31].

2.4.2. Karbiidsete komposiitmaterjalide süntees sool-geel meetodil

Sool-geel meetodil saadakse metallikarbiidi lähteaine metalliallika (metallialkosiidi) ja süsinikuallika polükondensatsioonil. Metallialkosiidi täielikuks polükondensatsiooniks on vajalik kasutada süsinikuallikana ühendeid, millel on kaks või rohkem OH-rühma. Selleks sobivad näiteks mitmesugused dioolid, dihidroksübenseenid, polüsahhariidid ja dihidroksükarboksüülhapped. Peale metallikarbiidi polümeerse lähteaine pürolüüsi ca 800 °C juures ja karbotermilist taandamist ca 1600 °C juures, saadakse metallikarbiid. Karbotermilise taandamise käigus oksüdeerub pürolüüsi käigus tekkinud vaba süsinik CO_x-iks, mis omakorda redutseerib metallioksiidi metallikarbiidiks. Sool-geel protsessi ja karbotermilise taandamise kombineerimine on üldiselt lihtne meetod hästi määratletud lõpp-produkti sünteesimiseks [32].

Preiss [33] on kirjeldanud titaankarbiidi sünteesi sool-geel meetodi ja karbotermilise taandamise kombineerimisega. Titaani allikaks kasutati titaan(IV)butoksiidi ja süsiniku allikaks sahharoosi või etüleenglükooli. Ained segati butanooli keskkonnas temperatuuril ca 80 °C. Lahus moodustas sooli, mis geelistus üleliigse lahusti ära aurustamisel. Moodustunud kserogeel kuumatati argooni keskkonnas 1600 °C-ni. Pürolüüsi käigus (500 °C-600 °C) tekkis TiO₂ ja vaba süsinik. Alates 900 °C-st algas karbotermiline taandamine, mille käigus tekkis titaankarbiid. XRD analüüsi põhjal tehti kindlaks, et TiO₂ redutseeritakse TiC-ks läbi järgnevate faasimuutuste:
TiO₂ → Magneli faas (Ti₄O₇) → Ti₃O₅ → Ti₂O₃ → TiO_xC_{1-x} → TiC.

2.4.3. Metallialkoksiidide sool-geel protsessid

Käesolevas bakalaureusetöös kasutatakse lähteainena metallialkoksiidi ja selle pärast käsitleb ka kirjanduse ülevaade metallialkoksiidide sool-geel protsesse. Metallialkoksiidide sool-geel tehnoloogia kontseptsioon põhineb suuresti ränialkoksiidide (mittemetallilise alkoksiidi) sool-geel tehnoloogia käsitusele.

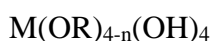
Sooli osakese teke algab vee lisamise või eraldumisega. Vee toimet toimub esmalt alkoksiidi hüdroolüüs ning seejärel edasised kondensatsiooni-hüdroolüüsi protsessid. Metallialkoksiidid on väga niiskustundlikud ning reageerivad kergesti veega (reaktsioon 8):



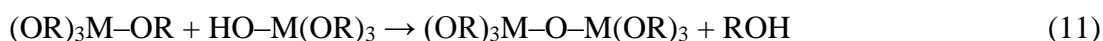
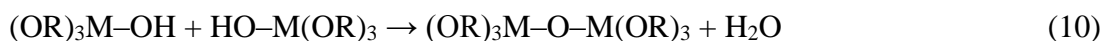
Sõltuvalt katalüsaatori olemasolust ja vee sisaldusest võib hüdroolüüs lõpuni kulgeda, kuni kõik OR rühmad on asendunud OH-rühmadega (reaktsioon 9):



Sobivate tingimuste korral võib metallialkoksiid jääda ka osaliselt hüdroolüüsunuks:



Kaks osaliselt hüdroolüüsunud molekuli saavad edasise kondensatsioonireaktsiooni käigus ühineda:



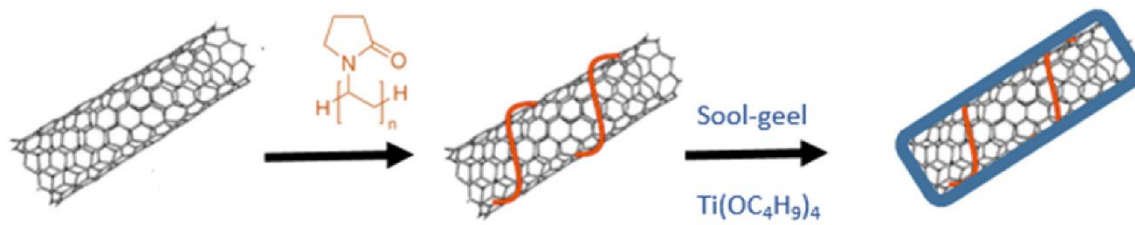
Kondensatsiooniprotsessi käigus eraldub vesi (reaktsioon 10) või alkohol (reaktsioon 11). Kondensatsioonireaktsioonil tekkinud molekulid saavad edasi polümeriseeruda, moodustades suuremaid monomeeridest koosnevaid polümeerimolekule [1].

Viimase aastakümne sees avaldatud teadusartiklite [34, 35] põhjal on selgeks tehtud, et metallialkoksiidid erinevad ränialkoksiidide sool-geel protsessidest põhiliselt selle poolest, et metallialkoksiidid reageerivad veega S_N1 reaktsioonimehhanismi järgi (mitte S_N2 asendusreaktsiooniga). Eelnevat tõestab ka fakt, et metallialkoksiidid on ränialkoksiididest 10^5 - 10^8 korda kiirema reaktsioonivõimega. Samuti moodustavad metallid, erinevalt mittemetallidest, stabiilseid katioonseid kompleksühendeid. Siiski mõjutavad metallialkoksiidide hüdroolüüsi ja kondensatsioonireaktsioone, sarnaselt ränialkoksiididele, vee sisaldus ja selle lisamise kiirus ning katalüsaatori olemasolu.

Kiire kondensatsioonireaktsiooniga liituvad metallialkoksiidide molekulid kiiresti ja seega sadenevad lahusest välja kõrge polümerisatsiooniastmega saadused. Geelmaterjali saamiseks peavad liitumisreaktsioonid toimuma sobivates tingimustes ja kiirusel, et kogu lahuses toimuksid reaktsiooniprotsessid ühtlaselt ja tekiks kogu lahuse ruumala läbiv ühtlane osakesteskelett. Materjali lõplikuks geelistumiseks eemaldatakse vanandamise käigus lahusti. Vanandamise käigus saadud kserogeeli kuumutamisel saadakse tihe keraamika [36].

3. Eksperimentaalne osa

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks seati parandada titaankarbiidi sitkust ning seetõttu otsustati selleks kasutada süsiniknanotorusid, mis toimiksid pragude edasiliikumist takistava barjäärina. Süsiniknanotorude vahel esinevate elektrostaatiliste jõudude mõjul moodustavad üksikud süsiniknanotorud puntraid. Nanotorude puntrad on maatriksis pragude tekkimise allikaks, mis võivad suurendada maatriksi haprust. Põhiprobleemiks on seega saada üksikute süsiniknanotorude homogeenne ja jääv dispersioon maatriksis. Püsiva nanotorude dispersiooni saamiseks otsustati sool-geel tehnoloogia kasuks, sest hüpoteetiliselt peaks surfaktandi ja lähteaine sooli kihiga kaetud süsiniknanotorud püsima üksteisest eraldi ka peale solvendi eemaldamist. Süsiniknanotorude dispersioon segatakse otse titaankarbiidi lähteaine sooli. Süsiniknanotorude dispersioonis ümbritseb süsiniknanotoru surfaktant (polüvinüülpürrolidoon), mille tõttu nanotorud üksteisest eemale tõukuvad. Nanotorude dispersiooni lisamisel titaankarbiidi lähteaine sooli, kaetakse nanotorud omakorda lähteaine sooli kihiga. Sooli kuivatamisel ei tõmbu nanotorud tagasi puntrasse, sest on kaetud surfaktandi ja TiC-di lähteaine kihiga. Joonisel 5 on toodud illustreeriv pilt surfaktandi ja titaankarbiidi lähteaine sooli kihiga kaetud süsiniknanotorust.



Joonis 5. Illustreeriv joonis surfaktandi ja titaankarbiidi lähtaine sooli kihiga kaetud süsiniknanotorust.

Esitatud hüpotees sisaldas katsete algusest peale riski, et nanotorud oksüdeeruvad karbiidistamisel. Raman spektroskoopiline mõõtmine ja SEM-i kujutised näitasid, seda ei juhtunud. Karbiidistumine toimus allpool temperatuuri, mille juures tavaliselt karbiidistatakse oksiidipulbreid. Oleme arvamusel, et selle pärast ei ole meie andmetel seda meetodikat enne katsetatud.

3.1. Eksperimentides kasutatud ained ja seadmed

3.1.1. Kasutatud ainete füüsikalised ja keemilised omadused

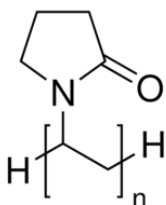
Tabel 1. Katsetes kasutatud ainete omadused [37]

Aine nimetus	Aine valem	Molekul- mass (g/mol)	Tihedus (g/ml)	Sulamis- temperatuur (°C)	Keemis- temperatuur (°C)
Mitmeseinalised süsiniknanotorud	-	-	2,1 (25 °C)	3652-3697	-
Polüvinüül- pürrolidoon	(C ₆ H ₉ NO) _n	40 000	-	-	-
1-Butanool	C ₄ H ₁₀ O	74,12	0,81 (25 °C)	-90	116-118
Titaan(IV)butoksiid	TiC ₁₆ H ₃₆ O ₄	340,32	1,0 (20 °C)	-	206 (1300 Pa)
Benseen-1,4-diool	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	1,332	172-175	285
Kaltsiumhüdriid	CaH ₂	42,09	1,9	190	600 (101,3 Pa)
Argoon	Ar	39,95	1,38	-189,2	-185,7

3.1.2. Kasutatud ainete kuivatamine ja ohutus

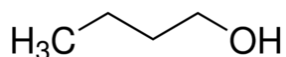
Mitmeseinalised süsiniknanotorud (edaspidi kasutatakse lühendit MWCNT): ostetud firmast Aldrich (puntras, > 95 %, O.D. x I.D x length 7-15 nm x 3-6 nm x 0,5-200 µm) . Vältida pulbriosakeste sissehingamist ja silma sattumist [37].

Polüvinüülpürrolidoon: ostetud firmast Sigma-Aldrich (keskmine molaarmass 40 000 g/mol). Ei ole klassifitseeritud ohtlikuks [37].

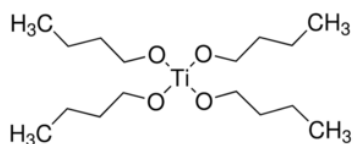


1-Butanool: ostetud firmast Sigma-Aldrich (≥ 99,7 %). Vältida silma sattumist. Põhjustab nahaärritust [37]. Enne aine kasutamist destilleeriti lihtdestillatsioonil. Destilleerimisel

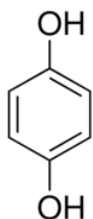
kasutati kuivatava reagentina kaltsiumhüdrüüdi, sest sool-geel meetod on väga niiskustundlik.



Titaan(IV)butoksiid: ostetud firmast Alfa Aesar (99+ %). Põhjustab nahaärritust. Vältida silma sattumist. Vältida aine aurude sissehingamist [37].



Benseen-1,4-diool: ostetud firmast Sigma-Aldrich (ReagentPlus®, 99 %). Allaneelamisel kahjulik. Võib põhjustada allergilisi nahaärritusi. Vältida sattumist keskkonda. Väga mürgine veorganismidele [37].



Kaltsiumhüdrüüdi: ostetud firmast Alfa Aesar (pulber, ca 92 %) . Hoida kokkupuute eest veega, vastasel juhul reageerib ägedalt ja võib põhjustada äkkpõlemise. Hoida niiskuse eest. Vältida sattumist nahale ja silma [37].



Argoon: Ostetud firmast Eesti Aga OÜ. Ei ole klassifitseeritud ohtlikuks [37].

3.2. Titaankarbiidi ja süsiniknanotorude komposiidi väljatöötamine

3.2.1. Süsiniknanotorude dispersiooni valmistamine

Kasutatud aparatuur:

- Kaal KERN ALS 220-4N, max 220g, d = 0,1 mg
- Ultrahelisonid UP 200S

Mitmeseinaliste süsiniknanotorude disperseerimiseks kasutati surfaktandina polüvinüülpirrolidooni, mida võeti 10 korda rohkem kui mitmeseinalisi süsiniknanotorusid. Valmistati kolme erineva massiprotsendiga MWCNT-de dispersiooni lahused, vastavalt 0,5 % , 1 % ja 3 %.

0,5 % MWCNT ja 1 % MWCNT proovide jaoks viidi süsiniknanotorud ja surfaktant 40 ml klaasist anumasse ja lahustati ca 12-30 ml butanoolis. 3 % MWCNT proovi jaoks viidi süsiniknanotorud ja surfaktant 100 ml ümarkolbi ning lahustati 75-100 ml butanoolis, sest suurema massiprotsendiga süsiniknanotorude disperseerimiseks ei piisanud eelnevalt kasutatud butanooli kogusest ja homogeense dispersiooni saavutamiseks pidi butanooli juurde lisama. Kõiki lahuseid töödeldi ultrahelisonidiga 3 tundi (amplituud 50 %, tsükkel 0,5).

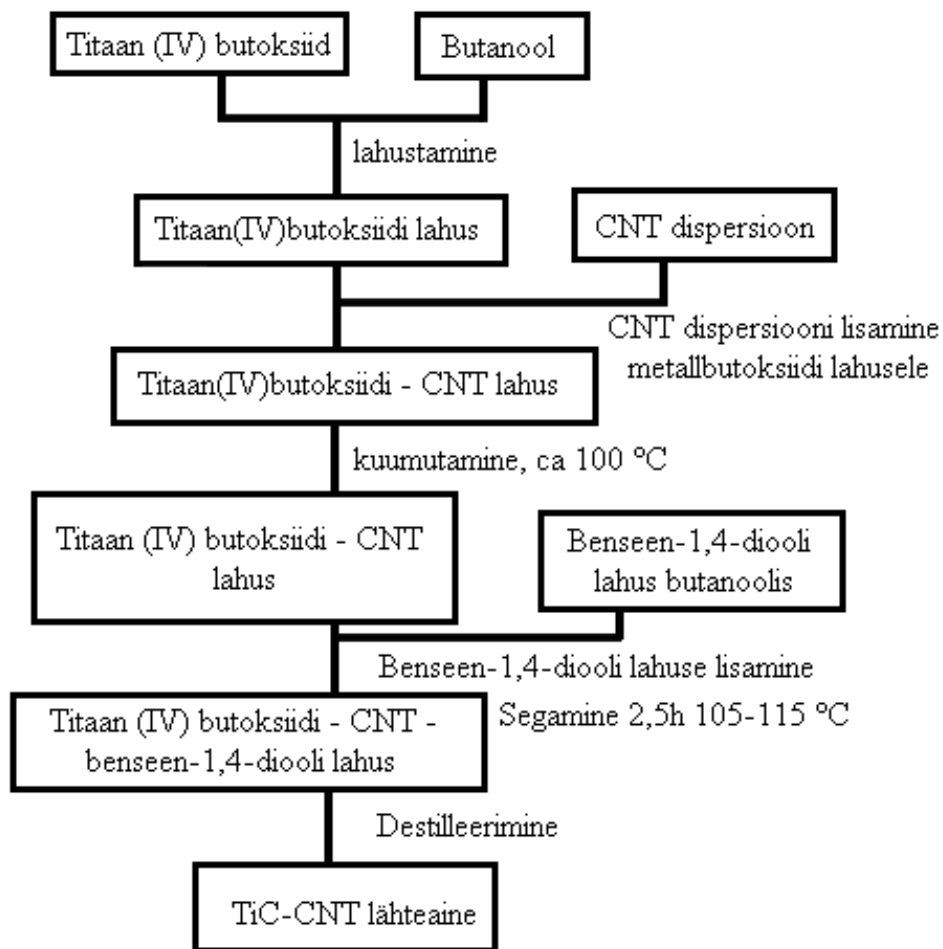
3.2.2. Titaankarbiidi ja süsiniknanotorude komposiidi lähteaine süntees

Kasutatud aparatuur:

- Kaal KERN ALS 220-4N, max 220g, d = 0,1 mg
- Magnetsegajaga varustatud kuumutusplaat IKA® C-MAG HS7
- Ultrahelivann Elmasonic P 30H

TiC lähteaine sooli valmistamiseks segati 100 ml ümarkolvis butanool ja titaanbutoksiid. Ühe mooli titaan(IV)butoksiidi kohta võeti umbes 2,7 mooli butanooli. Lahust segati pool tundi. Seejärel lisati lahusele eelnevalt disperseeritud süsiniknanotorude lahus. Peale süsiniknanotorude dispersiooni lisamist töödeldi lahust üks tund ultrahelivannis (võimsus 70 %, sagedus 37 kHz), et segada süsiniknanotorud homogeenselt metallialkoksiidi lahusesse. Järgnevalt pandi lahus magnetsegajaga varustatud plaadile ja kuumutati argooni keskkonnas (ca 80 °C-100 °C). Lahusele lisati süsiniku allikana [38] butanoolis lahustatud benseen-1,4-diool. Ühe mooli titaan(IV)butoksiidi kohta lisati 0,55

mooli benseen-1,4-diooli. Peale benseen-1,4-diooli lisamist kuumutati reaktsioonisegu 125 °C-ni ja segati 2,5 tundi, et polükondensatsiooni reaktsioon oleks täielik. Seejärel eemaldati samal temperatuuril butanool, mille tulemusel saadi kserogeel. Peale butanooli eemaldamist lasti kserogeelil ca 1 nädal kuivada, et aurustuks kogu butanool ja oleks kserogeeli kolvist lihtsam kätte saada. Valmistati neli erinevat proovi: puhas TiC, TiC/0,5%MWCNT, TiC/1%MWCNT ja TiC/3%MWCNT. Komposiitmaterjali lähteaine sünteesiskeem on esitatud joonisel 6.



Joonis 6. Komposiidi lähteaine valmistamise sünteesiskeem.

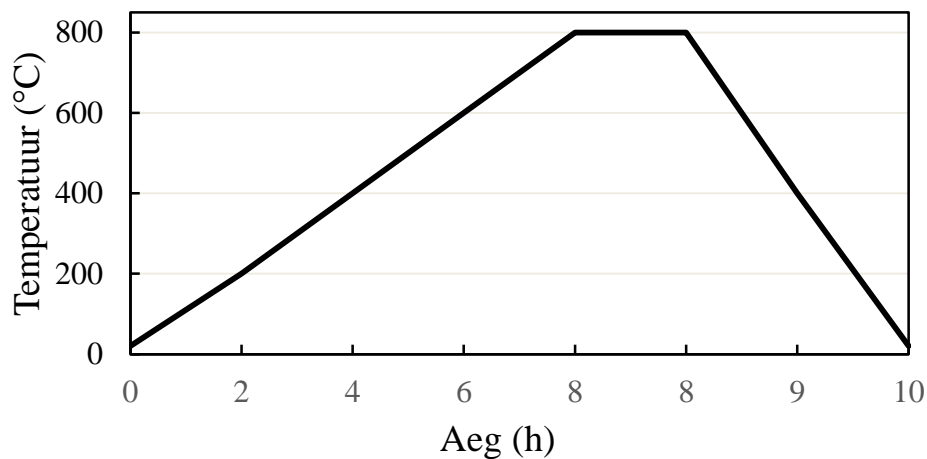
3.2.3. Lähteaine pürolüüs

Kasutatud aparatuur:

- Programmeeritav ahi NABERTHERM® L5 11/S27.

Kserogeelide pürolüüsimiseks kuumutati proove argooni keskkonnas 800 °C-ni. Kuumutamise kiirus oli 200 °C tunnis ning proovi hoiti 800 °C juures 1 h. Jahtumise kiirus oli 400 °C tunnis (joonis 7).

Lähteaine pürolüüs toimub vastavalt reaktsioonile 12:



Joonis 7. Pürolüüsi temperatuuri ja aja sõltuvuse graafik.

3.2.4. Karbotermiline taandamine

Kasutatud aparatuur:

- Ahi WEBB 107, vaakumis $7\text{-}8 \cdot 10^{-2}$ mbar

Pürolüüsitud titaankarbiidi ja süsinikanotorude komposiidi lähteained taandati vaakumis ($7\text{-}8 \cdot 10^{-2}$ mbar) 1350 °C juures karbotermiliselt. Pürolüüsi käigus titaankarbiidi ja süsinikanotorude komposiidi kserogeelist tekkinud TiO_2 ja vaba süsinik taanduvad titaankarbiidiks vastavalt reaktsioonivõrrandile (13):



Titaanoksiid läheb üle titaankarbiidiks järgmiselt: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Magneli faas} (\text{Ti}_4\text{O}_7) \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_x\text{C}_{1-x} \rightarrow \text{TiC}$ [33].

3.2.5. Komposiidi karakteriseerimine

Kõik neli proovi karakteriseeriti erinevate meetoditega. Röntgendifraktsioonanalüüsiks kasutati difraktomeetrit Rigaku Smartlab vahemikus 2θ , 10° - 90° , sammuvahega $0,01^\circ$. Raman spektroskoopiliseks analüüsiks kasutati spektromeetrit Spectrum BX II FT-IR, Perkin Elmer, 5147,5 nm. SEM-i kujutiste tegemiseks kasutati FEI Helios Nanolab 600 elektronmikroskoopi.

4. Tulemuste analüüs

Antud uurimustöö eesmärkide saavutamiseks täideti järgnevad ülesanded:

- selgitati välja stöhhiomeetrilise titaankarbiidi moodustumiseks vajaliku alkoksiidi ja süsiniku allika (benseen-1,4-diooli) moolsuhe;
- sool–geel tehnoloogiat kasutades, töötati välja süsiniknanotorude segamismeetod TiC maatriksisse;
- Raman spektroskoopia ja XRD analüüsi kasutades määrati TiC komposiidi koostis, SEM-iga iseloomustati karbotermiliselt taandatud proovide osakeste suurust ja süsiniknanotorude jaotuse homogeensust maatriksis.

Vastavalt reaktsioonivõrrandile (14) tuleb stöhhiomeetrilise TiC sünteesimiseks titaandioksiidile lisada 3 korda rohkem süsinikku:

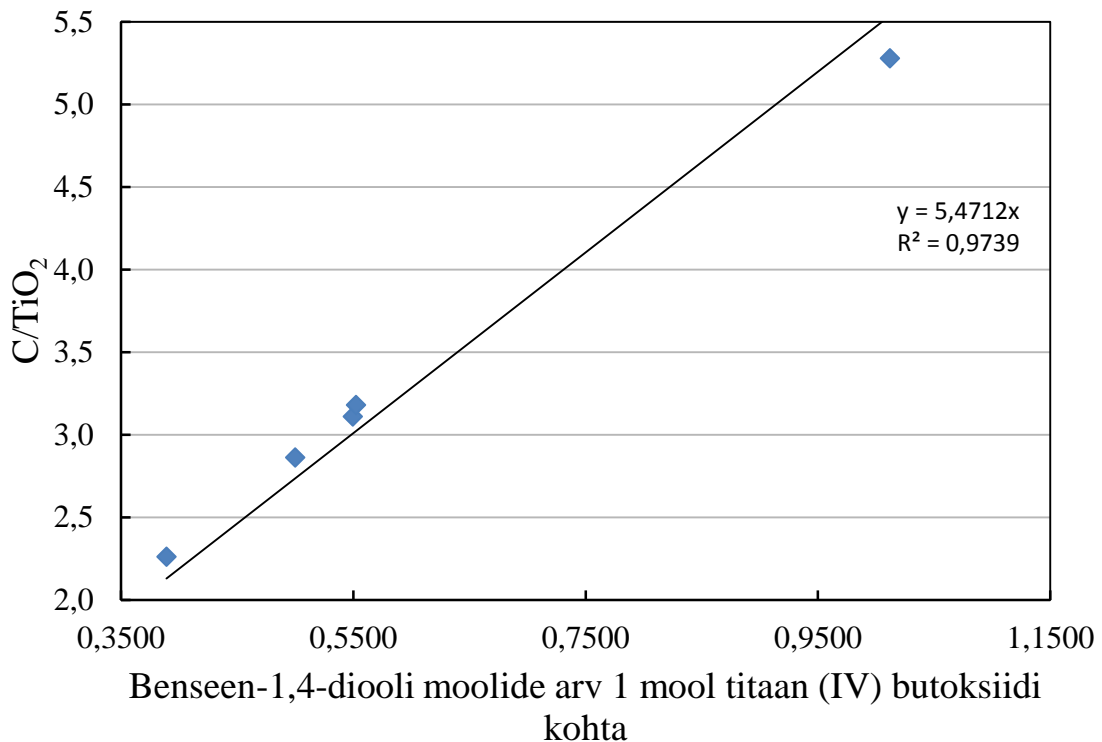


Stöhhiomeetrilise TiC lähteaine sünteesiks selgitati välja süsinikuallika benseen-1,4-diooli kontsentratsioon, et TiC lähteaines oleks moolsuhe $\text{C}/\text{TiO}_2 = 3$. Benseen-1,4-diooli ja titaan(IV)butoksiidi suhte välja selgitamiseks varieeriti süsinikuallika kontsentratsiooni TiC-i lähteaines: 1 mooli titaan(IV)butoksiidi kohta võeti 0,389-1,012 mooli benseen-1,4-diooli (süsinikuallikat). Pärast lähteaine pürolüüsi, mille käigus tekib TiO_2 ja vaba süsinik, põletatakse lähteainest välja vaba süsinik. Piisava hapniku juuresolekul toimub süsiniku põlemisreaktsioon (15) järgmiselt:



Reageerinud süsiniku kogus arvutatakse pürolüüsitud ja õhus kuumutatud lähteainete vahest.

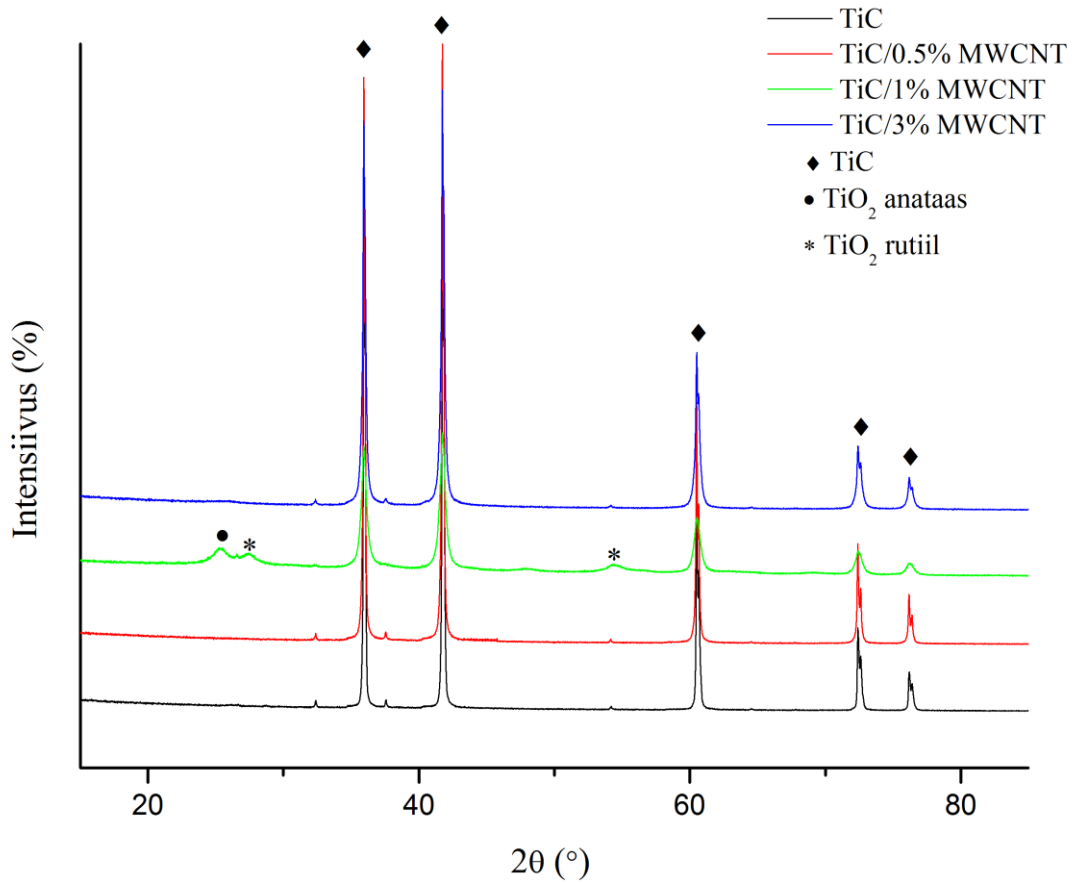
Katse käigus selgitati välja, et moolsuhte $\text{C}/\text{TiO}_2 = 3$ saamiseks on sobiv lähteainete moolsuhe 0,55 mooli benseen-1,4-diooli 1 mooli titaan(IV)butoksiidi kohta (joonis 8).



Joonis 8. Süsiniku ja TiO₂ moolsuhe erinevate lähteainete moolsuhete korral.

Peale karbotermilist taandamist kasutati proovide koostise väljaselgitamiseks röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD). XRD mõõtmised teostati koostöös Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi röntgendifraktsioonanalüüsi töörühmaga. Mõõdetud difraktogrammide interpreteerimiseks kasutati kirjanduses leiduvaid difraktogramme, pulbrite difraktsiooni- ja struktuuriandmete andmebaasis PDF-2 [39] olevaid TiC andmeid (nr 03-065-8803; 03-065-0966) ning mineraalide difraktsiooni- ja struktuuriandmete andmebaasis RRUFF [40] olevaid TiO₂ difraktsioonispektrite andmeid (R060277; R040049). Joonisel 9 on välja toodud sünteesitud TiC ja TiC/x%MWCNT difraktogrammid. Kõigi proovide difraktogrammides esinevad kitsad ja intensiivsed difraktsioonijooned difraktsiooninurkade (2θ) 35°, 41°, 60°, 72° ja 76° juures. Proovide difraktogrammide interpreteerimise käigus tehti kindlaks, et kitsad ja intensiivsed difraktsioonijooned kuuluvad kuubilisele TiC faasile võreparameetritega 4,325 Å. Ainult proovis, mis sisaldas 1 % mitmeseinalisi süsiniknanotorusid, esinesid nõrgad ja laiad difraktsioonijooned difraktsiooninurkade (2θ) 25°, 27° ja 54° juures, mis on iseloomulikud nii TiO₂ rutiili kui anataasi faasile. TiO₂ faaside olemasolu proovis TiC/1%MWCNT on tingitud sellest, et karbotermilise taandamise lõppedes proove ahjust välja võttes süttis proov õhuga kokku

puutudes ja toimus osaline TiC oksüdeerumine. Proovi süttimine viitab sellele, et TiC osakesed on nanomõõtmelised ja ebastabiilses olekus.



Joonis 9. Eksperimendis sünteesitud TiC ja TiC/x%MWCNT XRD difraktogrammide.

XRD difraktsiooni andmete töötlemise käigus saadi joonte laiused difraktsioonijoonel kõrghel (poollaiused). Kasutades Scherreri valemit [41] arvutati TiC kristallitide keskmised suurused, mis on välja toodud tabelis 2.

Tabel 2. TiC kontsentratsioon proovis ja osakeste keskmised suurused.

Proov	TiC %	TiO₂ %	Keskmine kristalliidi suurus	Osakese suurus
TiC	100 %	0 %	77 nm	300 nm
TiC/0,5 % MWCNT	100 %	0 %	79 nm	440 nm
TiC/1 % MWCNT	83,8 %	8,8 % (anataas) 7,4 % (rutiil)	16 nm	460 nm
TiC/3 % MWCNT	100 %	0 %	65 nm	417 nm

Raman spektroskoopiat kasutati selleks, et kindlaks teha mitmeseinaliste süsiniknanotorude olemasolu komposiidis. Saadud tulemuste iseloomustamiseks võrreldi saadud spektreid kirjanduses esitatud spektritega [42, 43] ja tööstuslikult toodetud puhta TiC-i Raman spektriga. Raman spektroskoopiline mõõtmine viidi läbi koostöös Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi doktorandi Kathriin Uttiga. Raman spektroskoopiaga on võimalik eristada süsiniknanotorusid teistest süsiniku allotroopidest, sest D- (1350 cm^{-1}), G- (1590 cm^{-1}) ja G'-piikide (2700 cm^{-1}) intensiivsuste, laiuste ja asukohtade erinevused sõltuvad süsiniku erinevatest vormidest. D-piik iseloomustab defektide olemasolu grafiitsetes materjalides ja korrapäratust grafiidivõrgustikus. G-piik kuulub tangentsiaalsetele võnkumistele (grafiitsetes) süsiniku aatomites. G'-piik on D-piigi ülemltoon ja iseloomustab samuti defektsust [43]. D- ja G-piigi intensiivsuste suhe (I_D/I_G) näitab süsiniknanotorude struktuurset korrapära („kristalsust“). Mida väiksem I_D/I_G suhe, seda korrapärasemad on struktuurid [44].

Raman spektrid mõõdeti $100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ vahemikus ja ühte proovi mõõdeti mitmest erinevast kohast, et vaadelda proovi homogeensust. Sünteesitud proovide ja tööstusliku TiC-i Raman spektrid on välja toodud joonisel 10. Kõikide mõõdetud proovide Raman spektrites esinevad laiad piigid 150 cm^{-1} , 260 cm^{-1} , 420 cm^{-1} , ja 605 cm^{-1} , mis on iseloomulikud mittestöhhiomeetrilise TiC-le. Mittestöhhiomeetriline TiC on olemuselt oksükarbiid $\text{TiO}_x\text{C}_{1-x}$, mis viitab sellele, et pole toimunud täielik karbiidistumine ja seetõttu on Raman spektris näha titaanoksiidi piigid [40]. Stöhhiomeetrilist TiC-i Raman spektromeetriga mõõta ei saa, sest puhtal TiC-il puudub Raman aktiivne võnkumine [42]. Tööstusliku ja meie poolt sünteesitud puhta TiC-i Raman spektris esinevad grafiidile

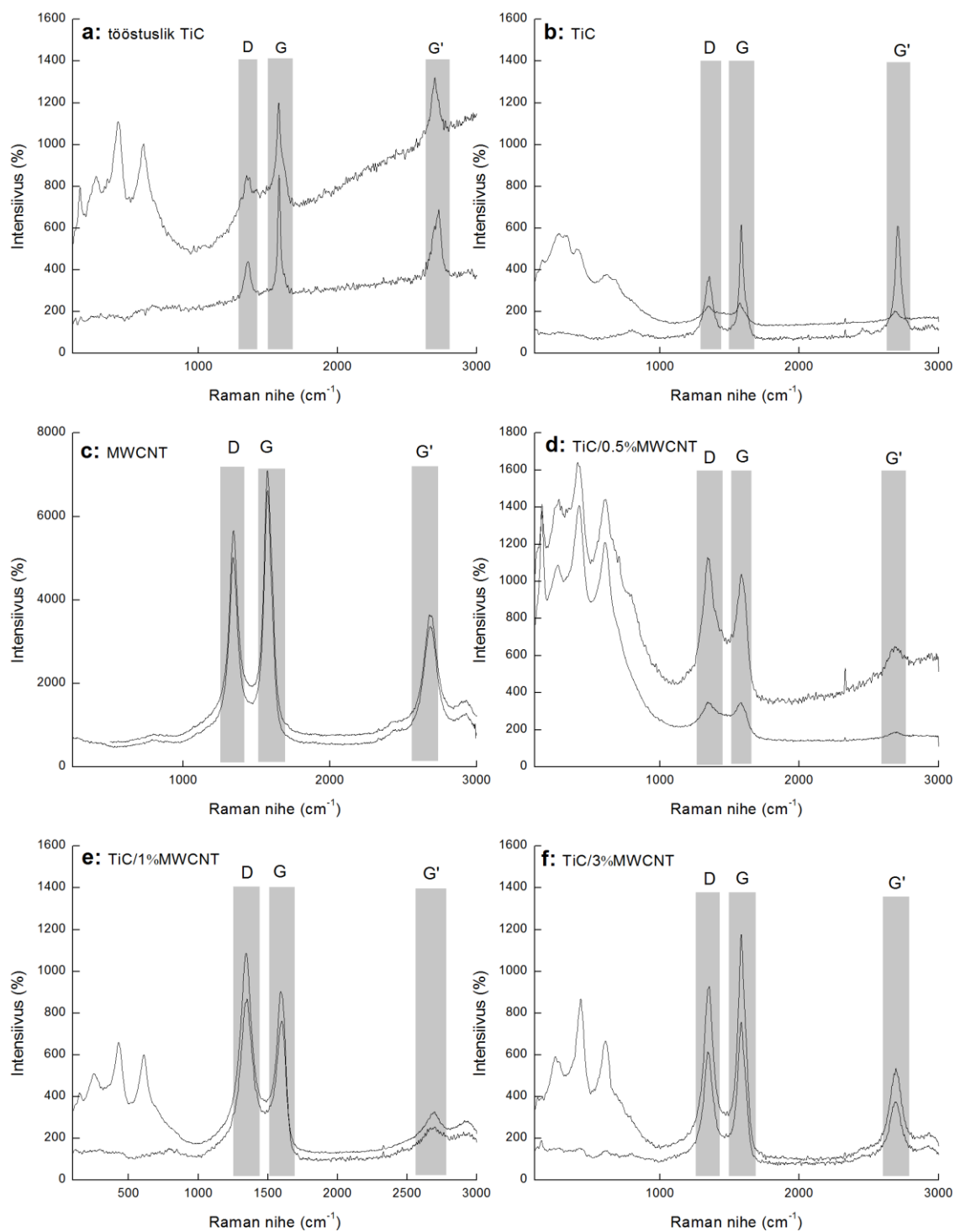
iseloomulikud piigid (seda näitab G- ja G'-piikide olemasolu) (joonis 10, a, b), mis näitab, et proovides on reageerimata vaba süsinikku grafiidi kujul [43]. XRD analüüsi põhjal saab siiski öelda, et grafiidi sisaldus on proovides väike, sest röntgenstruktuuranalüüs grafiidi piiki ei näidanud.

Süsiniknanotorudega TiC-i proovide Raman spektrites (joonis 10, d,e,f) on D-, G- ja G'-piikide intensiivsused kasvanud, mis näitab, et proovid sisaldavad mitmeseinalisi süsiniknanotorusid. Mitmeseinalised süsiniknanotorud koosnevad kontsentrilistest rullikeeratud grafiidilehtedest ja võrreldes tavalise grafiidi spektriga esineb sellisel juhul intensiivsem D-piik, sest defektide arv proovis suureneb (joonis 10, d,c,e). Süsiniknanotorude defektsust hinnatakse D/G-piikide intensiivsuste suhte (I_D/I_G) järgi. Tabelis 3 on välja toodud proovide D/G-piikide intensiivsuste suhe [44]. Võrreldes puhaste nanotorude (joonis 10, c) ja TiC/MWCNT proovide (joonis 10, d, e, f) Raman spektreid, on näha, et I_D/I_G suhe on suurenenud 0,76- lt 0,87-le ja 1,21-le vastavalt proovidele, mis sisaldavad 0,5 % ja 1 % MWCNT-sid. I_D/I_G suhte suurenemine näitab, et karbotermilise taandamise käigus on MWCNT-des defektide hulk suurenenud [44]. I_D/I_G suhe TiC proovis, mis sisaldab 3% MWCNT-si, on samaväärne võrreldes puhaste MWCNT-de. 3 % proovi puhul näitab I_D/I_G suhe, et mittekahjustatud nanotorude kontsentratsioon on selles proovis suurem, kui madalamate nanotorude kontsentratsioonidega proovides. Raman spekter näitab, et 1 %-lises proovis on nanotorud kõige defektsemad, mis on tingitud sellest, et peale karbotermilist taandamist proov õhu käes süttis ja süsiniknanotorud said kahjustada.

Tabel 3. MWCNT Raman spektri D/G – piikide intensiivsuste suhe

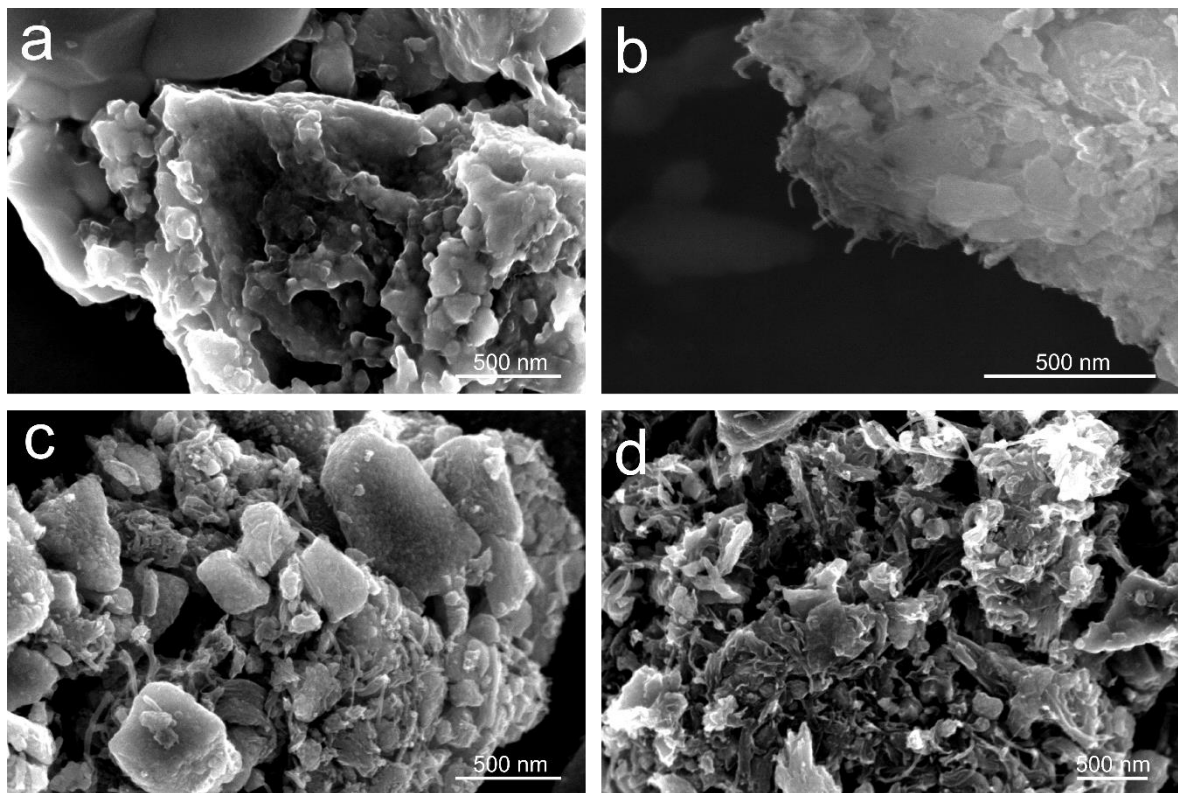
Proov	Puhas MWCNT	TiC/0,5%MWCNT	TiC/1%MWCNT	TiC/3%MWCNT
I_D/I_G	0,76	0,87	1,21	0,77

Kõikide proovide piikide asukohtades pole märgatavaid nihkeid, kuid on erinevused piikide laiustes ja intensiivsustes. Erinevate TiC-i proovide piikide intensiivsused ja laiused võivad erineda selle tõttu, et pulbriosakesed ei olnud mõõtmise korral klaasalusel piisavalt tasapinnaliselt ning piisavalt risti pealelangeva valguse suhtes. Erinevate pulbrite piirkondade mõõtmistel satuvad detektorisse erinevad Raman hajumise osad. See selgitab samade piikide erineva tugevusega intensiivsusi ka samade proovide puhul [42].



Joonis 10. (a) tööstusliku TiC-i Raman spekter; (b) TiC-i Raman spekter; (c) MWCNT-de Raman spekter, (d) TiC/0.5%MWCNT komposiidi Raman spekter; (e) TiC/1%MWCNT komposiidi Raman spekter; (f) TiC/3%MWCNT komposiidi Raman spekter.

Komposiidi struktuuri ja süsiniknanotorude homogeensuse väljaselgitamiseks maatriksis kasutati koostöös doktorant Rando Saarega skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM-i). TiC-i osakeste suurus varieerub 300 nm kuni 460 nm. Erinevate proovide osakeste keskmine suurus on välja toodud tabelis 2. SEM-i kujutised näitavad, et karbiidiosakesed on juba karbotermilise taandamise käigus kokku paakunud ja moodustanud 1-5 μm aglomeraate. SEM-i kujutistelt on näha, et süsiniknanotorud on karbiidi maatriksis ühtlaselt jaotunud ning süsiniknanotorude suuri puntraid proovides ei esine. Süsiniknanotorud on väga kerged, seega väikeste nanotorude massiprotsentide juures (1 – 3 %) on nende kogus maatriksis siiski suur. SEM-i kujutiselt on näha, et TiC/3%MWCNT proovi (joonis 11, d) puhul on süsiniknanotorud rohkem koos kui väiksema (0,5 %) kontsentratsiooniga proovi puhul (joonis 11, b). Skaneeriva elektronmikroskoobi kujutised on välja toodud joonisel 11.



Joonis 11. SEMi kujutised karbotermiliselt taandatud (1300 °C) komposiitidest. (a) TiC, (b) TiC/0,5%MWCNT, (c) TiC/1%MWCNT, (d) TiC/3%MWCNT. Kujutistel on näha mitmeseinaliste süsiniknanotorude ühtlane jaotus karbiidi maatriksis ning karbiidi osakeste keskmise suuruse varieeruvus.

5. Kokkuvõte ja järeldused

5.1. Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks seati sool-geel meetodil süsiniknanotorudega lisandatud titaankarbiidi sünteesi väljatöötamine. Seatud eesmärk saavutati täies mahus. Eesmärgi saavutamiseks lahendati järgnevad ülesanded:

- selgitati välja stöhhiomeetrilise titaankarbiidi moodustumiseks vajaliku alkoksiidi ja süsinikuallika (benseen-1,4-dioli) moolsuhe, milleks on 0,55 mooli benseen-1,4-dioli 1 mooli titaan(IV)butoksiidi kohta;
- sool-geel tehnoloogiat kasutades arendati välja süsiniknanotorude segamismeetod TiC maatriksisse;
- määrati TiC komposiidi koostis Raman spektroskoopia ja XRD analüüsiga;
- SEM-iga hinnati karbotermiliselt taandatud proovide osakeste suuruseid ja süsiniknanotorude jaotuse homogeensust maatriksis.

5.2. Järeldused

Töö käigus tehti kindlaks, et TiC sünteesiks vajalik süsinikuallika kogus on 0,55 mooli benseen-1,4-dioli 1 mooli titaan(IV)butoksiidi kohta (vt. joonis 8, ptk 4.1).

XRD analüüs näitas titaankarbiidi difraktsioonijooni kõikides proovides, kuid Raman spektroskoopiline uuring näitas mittestöhhiomeetrilise titaankarbiidi ja reageerimata jäänud süsiniku allotroobi – grafiidi olemasolu. Karbotermilise taandamise käigus ei olnud kogu titaandioksiid reageerinud vaba süsinikuga ning karbiidistumine ei olnud täielik. Karbotermilise taandamise käigus tekkis oksükarbiid TiO_xC_{1-x} (vt. ptk 3.2.4. Karbotermiline taandamine). Stöhhiomeetrilise TiC-i sünteesiks tuleb leida lahendus, kuidas TiO_xC_{1-x} ja vaba süsinik reageeriksid täielikult. Lahenduse leidmisele eelnevalt tuleb elementanalüüsiga välja selgitada vaba süsiniku kogus proovis ja hapniku kogus oksükarbiidis.

TiC/MWCNT komposiidi Raman spektrite analüüsi põhjal selgitati välja, et TiO_2 ja vaba süsiniku karbotermilise taandamise käigus ei lagunenu süsiniknanotorud ära. Madalama süsiniknanotorude kontsentratsiooniga proovide (0,5 % ja 1 %) puhul oli näha, et karbotermilise taandamise käigus süsiniknanotorudes olevate defektide hulk suurenes, mis viitab sellele, et kuumutamise käigus said nanotorud kahjustada. Erinevalt madalama MWCNT-e kontsentratsiooniga proovidest, jäi 3%-se MWCNT-de proovi puhul defektide

hulk võrreldes puhaste mitmeseinaliste süsiniknanotorudega samaväärseks. See näitab, et kahjustamata nanotorude kontsentratsioon oli selles proovis suurem. Raman spektroskoopia näitas, et 1 %-lises proovis on nanotorud kõige defektsemad, mis on tingitud sellest, et peale karbotermilist taandamist süttis proov õhu käes ja süsiniknanotorud said kahjustada. Välja selgitamiseks kuidas karbotermiline taandamine mõjutab 1 % proovis süsiniknanotorude defektsust, tuleb katsed korrata.

SEM-i kujutised näitavad süsiniknanotorude homogeenset jaotust karbiidi maatriksis. XRD ja SEMi analüüsiga selgitati välja, et TiC osakeste suurus varieerub 300-460 nm vahemikus ning osakesed koosnevad ca 74 nm kristalliididest.

Näidati, et sool-geel meetodi ja karbotermilise taandamise kombineerimisega on võimalik sünteesida TiC ja MWCNT komposiiti, mis on võrreldes tahkes faasis segatud ja töödeldud nanopulbritega homogeensem ja süsiniknanotorude suhtes sõbralikum. Komposiidi lähteainete segamine toimub vedelas faasis - eelnevalt ultrahelisonniga töödeldud süsiniknanotorude dispersioon lisatakse titaankarbiidi lähteaine sooli. Kuna süsiniknanotorusid ümbritseb surfaktant ja soolikiht, ei tõmbu nad sooli kuivatamisel pundardesse tagasi ja on komposiidis ühtlasemalt jaotunud.

Autori hinnangul said püstitatud eesmärgid planeeritud ulatuses täidetud.

Lähtudes juba tehtud tööst ning saadud eksperimentaalsetest tulemustest on planeeritud edasine koostöö Tallinna Tehnikaülikooliga komposiitmaterjalide kokkupressimiseks ja komposiidi mehhaaniliste omaduste täppismõõtmisteks. Mainitud mõõtmised on vajalikud käesolevas töös saadud tulemuste põhjal valmiva käsikirja publitseerimiseks kõrge tsiteeritavusega teadusajakirjas. Käesoleva uurimuse teostamise ajal puudusid vahendid väga kõvade materjalide kokkupressimiseks ja seega nende materjalide kõvaduse määramiseks. Tulevikus on kindlasti plaanis uurida süsiniknanotorude mõju sool-geel meetodil valmistatud MWCNT/TiC tugevusele.

6. Synthesis of titanium carbide and carbon nanotube composites by sol-gel technique

Maarja Pohl

Summary

The aim of this study was to develop a synthesis method for titanium carbide and carbon nanotube composite using sol-gel technique. The main objective was to use carbon nanotubes as reinforcement in the titanium carbide matrix to enhance the properties of the TiC matrix. An important requirement is homogeneous dispersion of carbon nanotubes in the matrix. The advantage of using sol-gel technique for the synthesis of composite material is that the CNT suspension is mixed directly into the TiC precursor in liquid phase. This allows molecular interaction with the TiC and results in homogeneous CNT dispersion in the TiC matrix. Synthesized materials were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM).

The following conclusions were made:

- It was shown that for preparing stoichiometric titanium carbide, the right molar ratio for titanium(IV)butoxide and benzene-1,4-diol (carbon source) is 0,55 moles of benzene-1,4-diole for 1 mole of titanium(IV)butoxide.
- Suitable method was found to mix carbon nanotubes into titanium carbide matrix using sol –gel technique.
- X-ray diffraction analysis showed titanium carbide peaks in all samples.
- Raman spectroscopy and SEM analysis showed the presence of carbon nanotubes in final composite material.
- SEM pictures showed homogeneous distribution of carbon nanotubes in the titanium carbide matrix.

7. Tänuavaldused

Autor soovib tänada oma juhendajat Madis Umalast. Tänan Ants Lõhmust ja Tea Avarmaad kasulike näpunäidete ja märkuste eest vormistamisel. Samuti soovib autor tänada Hugo Mändarit, Kathriin Utti ja Rando Saart. Suur tänu ka Madis Paalole ja Ester Teele.

8. Kasutatud kirjandus

- [1] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing* (Academic Press, 1990).
- [2] J. Kübarsepp, P. Kulu, *Materjalitehnika seletav sõnaraamat* (Tallinn, 2013).
- [3] S. R. Inbaraj, R. M. Francis, N. V. Jaya, A. Kumar, „Processing and properties of sol gel derived alumina–carbon nano tube composites,“ *Ceramics International*, 38, 4065–4074 (2012).
- [4] M. Timusk, M. Järvekülg, A. Salundi, R. Lõhmus, S. Leinberg, I. Kink, K. Saal, „Optical properties of high-performance liquid crystal–xerogel microcomposite electro-optical film,“ *Journal of Materials Research*, 27, 09, 1257-1264 (2012).
- [5] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* (Noyes Publications, New Jersey, 1996).
- [6] J. P. Gordon, „Introduction and Background on Transition Metal Carbides,“ <http://www.ropine.com/chapter8.html#Heading7> (viimati alla laetud 27.08.2013)
- [7] P. Patnaik. *Handbook of Inorganic chemicals* (McGraw-Hill, New York, 2003).
- [8] N. Chandra, M. Sharma, D. K. Singh, S. S. Amritphale, „Synthesis of nano-TiC powder using titanium gel precursor and carbon particles,“ *Materials Letters*, 63, 1051-1053 (2009).
- [9] J. Šulga, „Self-assembly and interaction of nanostructures,“ *doktoritöö*, Tartu Ülikool, 2011.
- [10] Edited by M.Meyyappan, *Carbon Nanotubes Science and applications* (CRC Press, 2005).
- [11] A. Aqel, K. M. M. Abou El-Nour, R. A. A. Ammar *et al.*, „Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation,“ *Arabian Journal of Chemistry*, 5, 1-23 (2012).
- [12] V. Choudhary, A. Gupta, „Polymer/Carbon Nanotube nanocomposites“ in *Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites*, S. Yellampalli (InTech, 2011).
<http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites#article-front> (viimati alla laetud 28.08.2013)
- [13] I. Kang, Y. Y. Heung, J. H. Kim *et al.*, „Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials,“ *Composites: Part B* 37, 382–394 (2006).

- [14] A. Mahajan, A. Kingon, A. Kukovecz, Z. Konya, P. M. Vilarinho, „Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres,“ *Materials Letters*, 90, 165–168 (2013).
- [15] D. Dass, R. Prasher, R. Vaid, „Single Walled CNT Chirality Dependence for Electrical Device Applications,“ *The African Review of Physics* 8 (2013).
- [16] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, „Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications,“ *Science* 339, 535 (2013).
- [17] L. P. Zanello, B. Zhao, H. Hu, R. C. Haddon, „Bone Cell Proliferation on Carbon Nanotubes,“ *Nano Letters*, 6, 3, 562-567 (2006).
- [18] S. S. Samal, S. Bal, „Carbon Nanotube Reinforced Ceramic Matrix Composites - A Review,“ *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 7, No.4, 355-370 (2008).
- [19] S. Herasati, L. C. Zhang, H. H. Ruan, „A new method for characterizing the interphase regions of carbon nanotube composites,“ *International Journal of Solids and Structures* 51, 1781–1791 (2014).
- [20] Edited by A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, J. P. Salvetat. *Understanding Carbon Nanotubes. Lecture Notes in Physics 677* (Springer, Berlin Heidelberg, 2006).
- [21] A. Pal, S. Mukherjee, G. C. Das, M. K. Mitra, „Synthesis and Characterization of CNT Reinforced Alumina based Nanocomposite,“ *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 70 (4), 215-220 (2011).
- [22] D. Jiang, J. Zhang, Z. Lv, „Multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs)–SiC composites by laminated technology,“ *Journal of the European Ceramic Society* 32, 1419–1425 (2012).
- [23] V. Singh, R. Diaz, K. Balani, A. Agarwal, S. Seal, „Chromium carbide–CNT nanocomposites with enhanced mechanical properties,“ *Acta Materialia* 57, 335–344 (2009).
- [24] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk. *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications. Advanced Chemistry Texts Volume 4* (CRC Press, 2001).
- [25] Centexbel, the Belgian Textile Research Centre, http://www.centexbel.be/files/test/solgel_gr.GIF

- [26] M. Umalas, V. Reedo, A. Lõhmus, I. Hussainova, K. Juhani, „Synthesis of ZrC-TiC Blend by Novel Combination of Sol-gel Method and Carbothermal Reduction,“ *Key Engineering Materials*, 527, 62-67 (2013).
- [27] M. Järvekülg, R. Vålbe, J. Jõgi, A. Salundi, T. Kangur, V. Reedo, J. Kalda, U. Mäeorg, A. Lõhmus, A. E. Romanov, „A sol-gel approach to self-formation of microtubular structures from metal alkoxide gel films,“ *Phys. Status Solidi A* 209, No. 12, 2481–2486 (2012).
- [28] T. Tätte, M. Hussainov, M. Paalo *et al*, „Alkoxide-based precursors for direct drawing of metal oxide micro- and nanofibres,“ *Science and Technology of Advanced Materials*, 12, 3 (2011).
- [29] U. Joost, R. Pärna, M. Lembinen, K. Utt, I. Kink, M. Visnapuu, V. Kisand, Heat treatment and substrate dependent properties of titania thin films with high copper loading,“ *Phys. Status Solidi A* 210, 6, 1201–1212 (2013).
- [30] L. Dolgov, V. Kiisk, V. Reedo, S. Pikker, I. Sildos, J. Kikas, „Sensitizing of Sm³⁺ fluorescence by silver dopant in the TiO₂ films,“ *Central European Journal of Physics*, 9, 2, 542-546 (2011).
- [31] T. Tätte, T. Avarmaa, R. Lõhmus, U. Mäeorg, M. E. Pistol, R. Raid, I. Sildos, A. Lõhmus, „Transparent and conductive Sb-doped tin oxide SPM tips prepared by sol-gel method,“ *Materials Science and Engineering C*, 19, 1–2, 101–104 (2002).
- [32] C. Giordano, M. Antonietti, „Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry,“ *Nano Today*, 6, 366-380 (2011).
- [33] H. Preiss, L.-M. Berger, D. Schultze, „Studies on the Carbothermal Preparation of Titanium Carbide from Different Gel Precursors,“ *Journal of European Ceramic Society*, 195-206 (1999).
- [34] V. G. Kessler, G. A. Seisenbaeva, „New insight into mechanisms of sol-gel process and new materials and opportunities for bioencapsulation and biodelivery“, *Sol-Gel Methods for Materials Processing*, 139-153 (2008).
- [35] V. G. Kessler, G. I. Spijksma, G. A. Seisenbaeva, S. Håkansson, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester, „New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials,“ *J Sol-Gel Sci Techn* 40, 163–179 (2006).

- [36] A. Salundi, „Viskoosel alusel ujuva geelkile pragnemise selgitamine uue rullstruktuuriga materjali väljatöötamiseks“, *magistritöö*, Tartu Ülikool, 2011.
- [37] Sigma-Aldrich <http://www.sigmaaldrich.com/> (viimati alla laetud 03.03.2014)
- [38] H. Preiss, E. Schierhorn, K.-W. Brzezinka „Synthesis of polymeric titanium and zirconium precursors and preparation of carbide fibres and films,“ *Journal of Materials Science* 33, 4697 – 4706 (1998).
- [39] The International Centre for Diffraction Data <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>
- [40] The RRUFF™ Project <http://rruff.info/>
- [41] M. A. M. Khan, S. Kumar, M. Ahamed, S. A Alrokayan, M. S. AlSalh, „Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films,“ *Nanoscale Research Letters*, 6:434 (2011).
- [42] B. H. Lohse, A. Calka, D. Wexler, „Raman spectroscopy as a tool to study TiC formation during controlled ball milling,“ *Journal of Applied Physics*, 97, 114912 (2005).
- [43] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier, „Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes“, *Carbon* 49, 2581-2602 (2011).
- [44] S. Santangelo, G. Messina, G. Faggio, M. Lanza, C, Milone, „Evaluation off crystalline perfection degree of multi-walled carbon nanotubes: correlations between thermal kinetic analysis and micro-Raman spectroscopy,“ *Journal of Raman Spectroscopy*, 42, 593- 602 (2011).

9. Lisad

Fourteenth International Conference on the Science and Applications of Nanotubes, Satellite Symposium

Nanocarbon composites (NCC13)

29 Juuni 2013, Tallinn

Elaboration of TiC/CNT composites by sol - gel technique



Madis Umalas^{1,2}, Maarja Pohl¹, Ants Lõhmus¹, Rünno Lõhmus^{1,2}, Irina Hussainova³

¹Institute of Physics, University of Tartu, Estonia, e-mail: madis.umalas@ut.ee

²Estonian Nanotechnology Competence Centre,

³Department of Materials Engineering, Tallinn University of Technology, Estonia



INTRODUCTION

Carbon nanotubes possess exceptionally high stiffness and strength combined with high electrical and thermal conductivities. Due to their exceptional characteristics CNT-s are a new promising reinforcement for ceramic matrix composites (CMCs). CNT-reinforced CMCs possess a unique microstructure, nanoscale objects dispersed throughout ceramic matrix grain boundaries, which allows tailoring physical properties with an unprecedented combination of remarkable engineered transport properties as well as superior mechanical properties [1].

AIM OF WORK

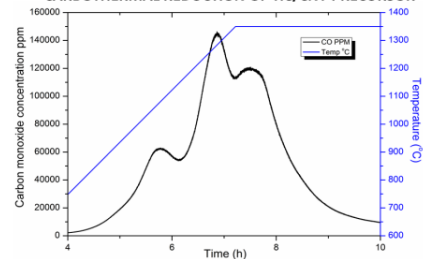
In our work we use CNT-s for reinforcement in TiC matrix to tailor the physical and mechanical properties of TiC. An important requirement to tailor the properties of TiC/CNT composites is a homogeneous dispersion of the CNT-s at the nanometric or molecular level in the TiC matrix. In comparison with the conventional powder processing sol-gel technique is a more efficient method for achieving homogeneous dispersion of the CNT-s [2]. In this work we use combination of sol-gel method and conventional carbothermal reduction to synthesize TiC/CNT composites. The advantage of sol-gel method is that CNT-s suspension is mixed with the TiC precursors in a liquid phase, which allows a homogeneous dispersion and a molecular interaction of the nanotubes with the TiC matrix. The other advantage is the versatility of the synthesised precursor which can be processed into nanopowders, both optical and refractory ceramic fibres and surface coatings. Moreover, combination of sol-gel method and conventional carbothermal reduction offers advantages compared to conventional powder processing, synthesis TiC/CNT composite at lower temperatures and shorter reaction times due to the intimate contact of metal oxide and carbon particles.

SYNTHESIS OF TiC/CNT PRECURSOR BY SOL-GEL

The TiC polymeric precursor was prepared by dissolving $Ti(OC_4H_9)_4$, AcAc and Hydroquinol in 10 ml 1-butanol. 0,5%W dispersed CNT-s were added to the TiC precursor. After mixing CNT-s in the precursor the solutions were further heated up to reaction temperatures (120 °C) and concentrated by evaporation of the solvent. The following step was drying of the solution at 150 °C resulting in formation of a deep red polymeric gel powder. The dried TiC/CNT precursors was pyrolyzed at 800 °C in argon for 1 h.

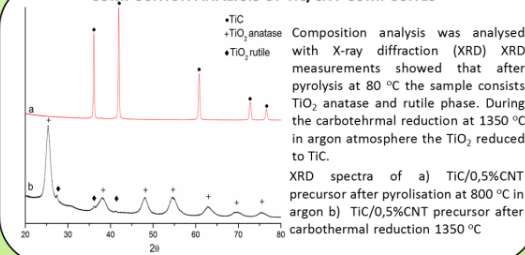
Before adding CNT-s in precursor CNT-s were dispersed in PVP butanol solution by ultrasonic bath.

CARBOTHERMAL REDUCTION OF TiC/CNT PRECURSOR

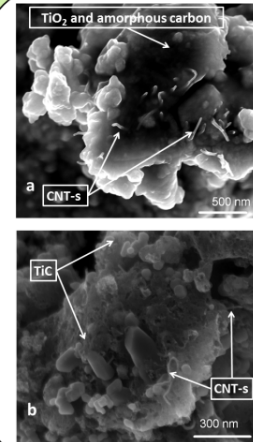


The pyrolyzed TiC/CNT precursor was carbothermally reduced at 40 – 1350 °C, in argon. The mechanism of the carbothermal reduction of the pyrolyzed TiC/CNT precursor was characterized by rate of CO generation in effluent gas. The evolution of CO started at about 850 °C, at this temperature the reduction of TiO_2 to TiC begins. The carbothermal reduction of TiC precursor completed after about 90 min of reduction at 1350 °C. The graph of CO generation during the carbothermal reduction of pyrolyzed TiC precursors shows three maximum CO evolution rates which are due to TiO_2 reduction to TiC through different TiO_2 phases. ($TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO$) [3].

COMPOSITION ANALYSIS OF TiC/CNT COMPOSITES



STRUCTURAL ANALYSIS OF TiC/CNT COMPOSITES



SEM images of a) TiC/0,5%CNT precursor after pyrolysis at 800 °C in argon b) TiC/0,5%CNT precursor after carbothermal reduction 1350 °C

The structures of the processed composites were evaluated with scanning electron microscopy (SEM). Structural characterisation showed that in both cases(a, b) CNT-s are homogeneously dispersed in ceramic matrix and the precursor preparation and carbothermal reduction did not damaged the CNT-s. We also used SEM images to evaluate the grain size, the mean powder grain size is 91 nm +/- 24 nm which are agglomerated to 1 – 5 µm particles.

CONCLUSION

The combination of sol-gel method and conventional carbothermal reduction was found to be an effective method to synthesise homogeneous TiC/CNT composites. The sol-gel technique has been shown as an effective process to synthesis an intimate dispersion of CNTs in TiC precursor. Structural characterisation and XRD analysis of samples showed that CNT-s are homogeneously dispersed in TiC matrix. Powder grain size evaluation was performed TiC/CNT composite powder mean grain size is 91 nm +/- 24 nm. However, further improvements in processing techniques are still required in order to develop high quality samples in sufficient quantities for reliable property determination, particularly of fracture toughness.

REFERENCES

1. E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, *J. European Ceramic Soc.* 32 (2012) 3001.
2. de Andrade, Mônica J Lima, Márcio D Bergmann, Carlos P Ramminger, Guilherme De O Balzaret, Naira M Costa, Tania M H Gallas, Marcia R Nanotechnology 19 (2008) 265 607
3. Dewan, Mohammad a.R. Zhang, Guangqing .Ostrovski, Oleg. *Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 40 (1), 62-69.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Estonian science institutional targeted projects IUT2-24 and IUT2-25, Estonian Centre of Excellence in Research Projects TK 114T and TK117T Estonian Science Foundation grants No. 8377, 8850, 8420, 8211 and 9281, Estonian Nanotechnology Competence Centre, Technological projects NanoCom and Tribofilim.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Maarja Pohl,

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Titaankarbiidi ja süsiniknanotorude komposiidi sünteesimeetodi väljatöötamine kasutades sool-geel tehnoloogiat,

mille juhendaja on Madis Umalas,

reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni; üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **28.05.2014**