

УДК 546.824-31:666-4

**А.А. Гуров, С.Е. Порозова**

**A.A. Gurov, S.E. Porozova**

Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет

Perm National Research Polytechnic University

## **СОЗДАНИЕ ПОЛИФАЗНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА THE CREATION OF POLYPHASIC CERAMIC SAMPLES BASED ON NANOSIZED TITANIUM DIOXIDE**

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света определен фазовый состав спеченных образцов из наноразмерного диоксида титана, состоящего из высокотемпературной фазы рутил, с нанесенным покрытием из низкотемпературной фазы анатаз. Полученное покрытие полностью перекрывает основной образец. Разработана методика создания полифазных керамических материалов на основе нанопорошка двуокиси титана.

**Ключевые слова:** диоксид титана, нанопорошки, рутил, анатаз, золь-гель технология.

Using the methods of Raman spectroscopy was determined the phase composition of samples sintered from nano-sized titanium dioxide, consisting of high-temperature phase of rutile, with a coating of low-temperature phase of anatase. Developed a technique for creating a polyphase ceramic materials based on nano powder of titanium dioxide.

**Keywords:** titanium dioxide, nanoparticles, rutile, anatase, sol-gel technology.

Сплавы и оксиды на основе титана достаточно давно используются в различных отраслях промышленности, таких как медицина (стоматология, протезирование и т.д.), лакокрасочные изделия, целлюлозно-бумажное производство, катализаторы и др. [1–3]. Такое широкое применение связано с природными ферромагнитными, каталитическими и биологически активными (сохранение естественной структуры живых организмов) свойствами титана [4, 5]. Особый интерес в последнее время представляет наноразмерный диоксид титана, который позволяет решать сложные инженерные задачи.

Диоксид титана имеет три структурные модификации: анатаз, брукит и рутил. Анатаз является низкотемпературной фазой диоксида титана (температура перехода в рутил – 850–900 °С) и каталитически самой активной. Фаза брукит встречается очень редко и для ее получения необходимы специальные химико-технические условия. Самой устойчивой фазой является высокотемпературная модификация диоксида титана – рутил.

Цель данной работы – описать методику создания керамического образца на основе наноразмерного порошка диоксида титана (модификация рутил) с нанесенным поверхностным слоем из диоксида титана (модификация анатаз).

**Экспериментальная часть.** По авторской методике из водно-этанольных растворов с полимерными добавками был синтезирован порошок  $\text{TiO}_2$  с размером частиц 25–35 нм (данные были получены методами тепловой десорбции азота и сканирующей электронной микроскопии) [6]. Фазовый состав порошка после термообработки коагулята представлен только низкотемпературной модификацией анатазом.

Ранее при компактировании нанопорошков  $\text{ZrO}_2$  было показано, что механохимической активацией в водной среде с добавками поверхностно-активных веществ можно существенно улучшить компактируемость субмикронного порошка и интенсифицировать процесс спекания [7]. Порошок активировали в течение 0,5 ч в планетарной мельнице «САНД» в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при скорости вращения 160 об/мин. Активацию проводили в водной среде (при массовом соотношении «шары : порошок : вода = 2 : 1 : 1») с добавкой 0,5 мас. % агар-агара в виде предварительно приготовленного водного раствора. Образцы формовали методом холодного одноосного прессования. Прессование проводили в закрытой пресс-форме при давлении 200 МПа. Затем сформованные образцы отжигали и спекали в воздушной атмосфере при 1350 °С с изотермической выдержкой 60 мин. Фазовый состав спеченных образцов был представлен только высокотемпературной модификацией рутил.

Спеченные образцы разделили на три группы по этапам механической обработки и времени химической обработки. Механическая обработка в первой группе отсутствовала, во второй – проводилась на наждачной бумаге с размером зерна 200 мкм, в последней – с размерностью зерен наждачной бумаги в последовательности 200–320–400 мкм. После все группы образцов прошли этап щелочного травления при временных интервалах 15, 30 и 60 мин с последующей промывкой в дистиллированной воде. Нанесение анатаза производили путем размещения подготовленных образцов в среде золь-гель раствора, из которого был получен исходный наноразмерный порошок диоксида титана, в течение 60 мин при  $T_{\text{окр. ср}} = 25 \pm 3$  °С. После нанесения анатаза образцы высушили и отправили на температурную обработку в атмосфере воздуха при 550 °С.

Фазовый состав и состав поверхности образцов определяли методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) на Фурье-спектрометре Senterra (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлен КР-спектр спеченного образца без покрытия, демонстрирующий характерные пики фазы рутил.

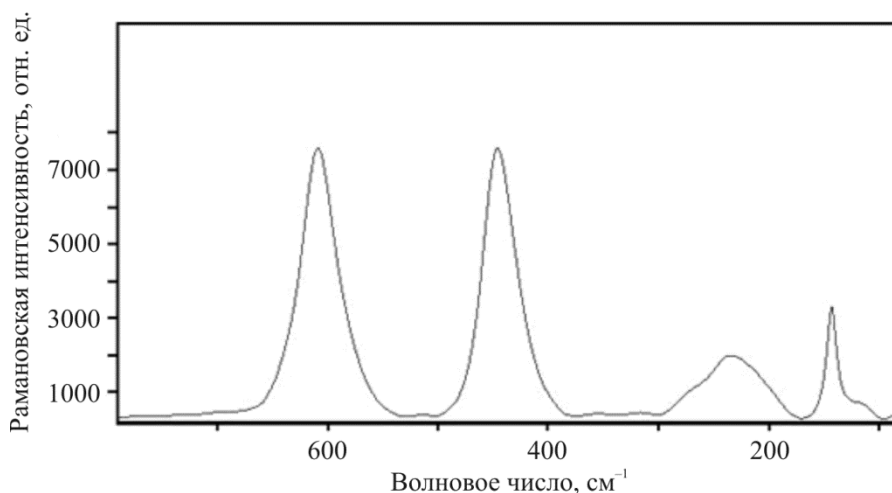


Рис. 1. КР-спектр спеченного диоксида титана

Результативность проведенного метода нанесения анатаза оценивали с помощью рамановской спектроскопии путем многократных исследований поверхности образцов из диоксида титана (таблица).

#### Содержание фазы рутил на поверхности образцов

| Мех. обработка \ Химическое травление | Содержание рутила, % |        |        |
|---------------------------------------|----------------------|--------|--------|
|                                       | 15 мин               | 30 мин | 60 мин |
| I группа – нет обработки              | 80                   | 70     | 65     |
| II группа – 200                       | 75                   | 90     | 80     |
| III группа – 200–320–400              | 65                   | 65     | 60     |

В таблице приведены данные КР-исследования на обнаружение четко детектируемой фазы рутил в процентном соотношении.

По результатам проведенного эксперимента два варианта обработки исходных образцов получились наиболее продуктивными: образец из III группы при 60-минутном химическом травлении на своей поверхности имел порядка 40 % четко детектируемой фазы анатаз, образец из I группы – порядка 35 % фазы анатаз. Следует отметить, что анатаз присутствовал на всех обработанных образцах.

На рис. 2 изображен КР-спектр полученного покрытия, представленный низкотемпературной фазой анатаз и детектируемыми, но с очень низкой интенсивностью пиками фазы рутил, при 611 и 446  $\text{см}^{-1}$ . Данный эффект, по всей видимости, связан непосредственно с механизмом роста фазы анатаз на поверхности, состоящей из фазы рутил, и с разницей толщины покрытия по всей площади образца.

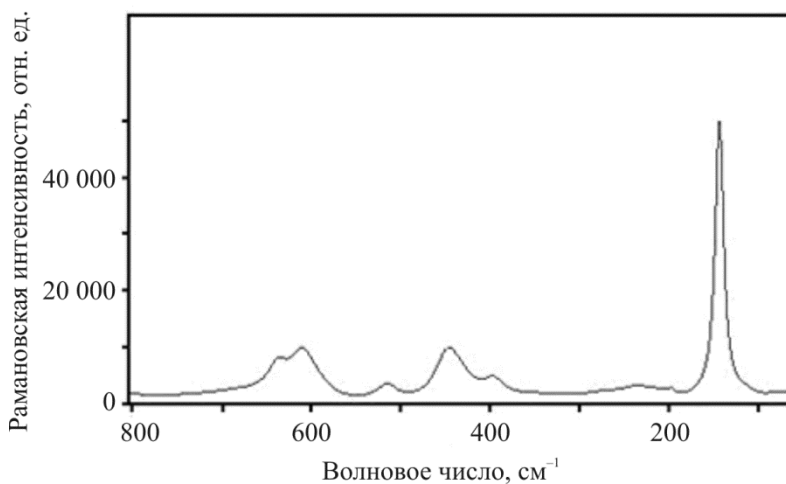


Рис. 2. КР-спектр образца III группы после 60 мин химического травления

В ходе проведенного эксперимента была разработана методика создания керамических полифазных образцов на основе наноразмерного порошка диоксида титана (модификация рутил) с нанесенным поверхностным слоем из диоксида титана (модификация анатаз).

Определены условия формирования слоя из модификации анатаз: поверхность образца из спеченного наноразмерного диоксида титана должна пройти последовательную механическую обработку с уменьшением зернистости наждачной бумаги до 400 мкм. После необходимо провести химическое травление в щелочной среде в течение 60 мин.

Определено, что при использовании данной методики на поверхности образуется цельное покрытие различной толщины, которое полностью или частично перекрывает высокотемпературную модификацию диоксида титана.

### Список литературы

1. Song H., Qiu X., Li F. Effect of heat treatment on the performance of  $\text{TiO}_2$  Pt/CNT catalysts for methanol electro oxidation // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 53. – P. 3708–3713.
2. Курылев В.В., Владимиров С.Н. Принципы очистки воздуха от газообразных загрязнителей фотокатализаторами на основе  $\text{TiO}_2$  // *Современные проблемы науки и образования.* – 2014. – № 3. – С. 1–6.
3. Водородная связь и структура приповерхностных слоев в двухкомпонентных гетеросистемах на основе наночастиц диоксида титана / Л.М. Бабков, Т.В. Безродная, Г.А. Пучковская [и др.] // *Известия Саратов. ун-та. Сер.: Физика.* – 2007. – Т. 7. – С. 44–49.

4. Лозинская Е.Ф., Николаева Т.В., Шустова Ю.В. Определение  $X_{\text{ПКК}_2\text{Ст}_2\text{O}_7}$  вод с использованием в качестве катализатора нанодисперсного диоксида титана // Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов: сб. тр. III Междунар. эколог. конгресса, Тольятти – Самара, 21–25 сентября 2011 г. – Тольятти: Изд-во Тольяттин. гос. ун-та, 2011. – Т. 4. – С. 176–181.

5. Воздействие микробных пленок *Staphylococcus epidermidis* на поверхность диоксида циркония / В.П. Коробов, Л.М. Лемкина, С.Е. Порозова, Г.И. Рогожников, О.А. Шулятникова, А.Г. Рогожников, А.А. Гуров // Российский стоматологический журнал. – 2014. – № 5. – С. 14–18.

6. Гуров А.А., Порозова С.Е. Получение диоксида титана из водно-этанольных растворов с полимерными добавками // Функциональные материалы и высокочистые вещества: сб. материалов III Всерос. молодеж. конф. с элементами научной школы, Москва, 28 мая – 1 июня 2012 г. – М.: Изд-во ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – С. 187–188.

7. Titania powder activation and rutile ceramics structure formation / I.R. Zigan-shin, S.E. Porozova, A.E. Stolina, M.F. Torsunov // Science of Sintering. – 2009. – № 41. – P. 27–33.

Получено 07.12.2015

**Гуров Александр Алексеевич** – аспирант кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин», механико-технологический факультет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: gurov5991@yandex.ru.

**Порозова Светлана Евгеньевна** – доктор технических наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин», механико-технологический факультет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sw.porozova@yandex.ru.