

На правах рукописи



Ковалев Иван Александрович

**Исследование окислительно-восстановительных реакций в системе
Ti-O в процессе получения керамических материалов и изделий с
функциональными свойствами**

02.00.01- Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной
степени кандидата химических наук

Москва – 2018 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт Metallургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: **Солнцев Константин Александрович**
Доктор химических наук, профессор, академик РАН,
главный научный сотрудник ИМЕТ РАН им. А.А.
Байкова

Научный консультант: **Чернявский Андрей Станиславович**
Кандидат технических наук, старший научный
сотрудник ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова

Официальные оппоненты: **Чурагулов Булат Рахметович**
Доктор химических наук, профессор, ведущий
научный сотрудник МГУ им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Кафедра неорганической
химии

Федотов Алексей Станиславович
Кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН, лаборатория
Каталитических нанотехнологий.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится «31» мая 2018 г. в час мин. на заседании диссертационного совета Д 002.060.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, Москва, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> . Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан « » 2018г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат геолого-минералогических наук:



Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Проблема загрязнения воздуха и воды в крупных городах и промышленных агломерациях с каждым годом приобретает все большую важность. Перспективным способом удаления органических загрязнений является метод фотокаталитического разложения органических загрязнителей в присутствии высокодисперсных полупроводниковых оксидов (TiO_2 , ZnO) под действием ультрафиолетового излучения (УФ). Широкое применение метода ограничено рядом практических сложностей, например, наиболее эффективное применение фотокаталитических материалов достигается при их использовании в форме высокодисперсных нанопорошков, суспендируемых в очищаемой среде. В данном случае достигается максимальная удельная площадь поверхности фотокатализатора, доступность для УФ излучения и эффективный контакт каталитически активной поверхности с разлагаемыми органическими соединениями. Однако, применение фотокатализаторов в виде высокодисперсных порошков связано с технологически сложной задачей по их отделению от очищаемого раствора после завершения процесса, а также принципиальной невозможностью очищать таким образом воздух. Для решения данной задачи используются два основных подхода: получение фотокаталитических материалов в виде пленок с высокой удельной площадью поверхности (мезопористых пленок) или высокодисперсных фотокатализаторов, нанесенных на инертные носители. Создание фотокатализаторов в виде мезопористых пленок представляет собой технологически сложный длительный процесс и требует применения дорогостоящих вспомогательных материалов (титаносодержащие прекурсоры, органические ПАВ и растворители). Процесс формирования мезопористой фазы высокочувствителен к условиям проведения синтеза и может занимать значительное время, что делает его применимость крайне ограниченной. Использование высокодисперсных фотокатализаторов требует решения задач по подбору подходящего инертного носителя и разработки методов закрепления катализатора на его поверхности.

Для закрепления высокодисперсных катализаторов на поверхности носителя используются методы физической адгезии, припекание при повышенной температуре или за счет введения вспомогательных связующих добавок. Недостатками перечисленных методов являются низкая плотность нанесения дисперсного фотокатализатора, изменение физико-химических свойств фотокатализатора при высокой температуре, снижение фотокаталитической активности вследствие деактивации поверхности осаждаемым связующим. Поэтому поиск и разработка методов по созданию эффективных материалов, обладающих собственной фотокаталитической активностью или пригодных для закрепления на них фотокатализаторов, является чрезвычайно востребованной для дальнейшего практического развития фотокаталитической очистки воды и воздуха. Наиболее перспективным представляется использование в качестве носителя керамических материалов на основе диоксида титана или оксида цинка, обладающих собственными фотокаталитическими свойствами.

Среди методов получения механически прочных носителей с развитой поверхностью из TiO_2 , по своим возможностям выделяется подход окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК) или окислительное конструирование (ОК), который позволяет создавать керамические монолитные изделия сложной формы прямым одностадийным окислением исходных металлических заготовок с сохранением их

геометрии. Применение *ОК* позволяет получать тонкостенные (толщина стенки порядка 100 мкм и менее) сотовые керамические блоки, монолитные волокнистые керамические фильтры, газопроницаемые пластины и другие структурированные керамические изделия, которые имеют развитую физическую поверхность, высокие газодинамические характеристики и полностью состоят из диоксида титана. Ранее подробно изучены изменения в металлической заготовке в процессе окисления, исследованы особенности микроструктуры рутила в зависимости от предыстории исходного титана, построена математическая модель, описывающая физико-химические процессы окисления титана, а также разработаны методы получения сотовых и волокнистых керамических изделий разнообразных дизайнов и форм.

В тоже время не исследовано влияние условий проведения химической реакции окисления (температуры, времени) на свойства образующегося компактного оксида титана. Особый интерес представляет реакционная способность полученного ОК рутила, его способность вступать в реакцию с образованием фотокаталитически активных соединений и формированием на поверхности оксидной керамики наноструктурируемых покрытий.

Таким образом, подход *ОК* может предоставить принципиально новые уникальные возможности для создания активных фотокаталитических элементов или их компонентов для использования в установках очистки воды и воздуха от органических загрязнений.

Данная работа направлена на изучение процесса формирования компактного диоксида титана в окислительно-восстановительной реакции титана с кислородом и исследование реакционной способности получаемого компактного диоксида титана. Для этого проведено исследование процесса полного окисления металлических заготовок разной мерности, выявлены кинетические особенности, их влияние на структуру и свойства оксида титана, получаемого на различных этапах процесса, и разработаны новые подходы к созданию керамических материалов, применимых в фотокатализе. В литературе практически не встречаются работы, посвященные получению фотокаталитически активной керамики химической модификацией компактного рутила. Проведение такого исследования является актуальным и необходимым для решения ряда фундаментальных и практических задач.

Цель работы: получение фотокаталитически активной керамики изделий на её основе методами химической модификации поверхности рутила с применением подхода окислительного конструирования.

Для достижения поставленной цели в ходе работы решались следующие **задачи:**

1) Изучение возможности получения методом ОК компактного рутила, обладающего собственной фотокаталитической активностью:

- Установление кинетических закономерностей окисления титана в оптимальных режимах;
- Исследование закономерностей изменения структуры и свойств компактного оксида титана, полученного на различных этапах процесса окисления;
- Подбор условий ОК для получения рутила с различной газовой проницаемостью.

2) Исследование фотокаталитической активности компактного ОК-рутила разной мерности;

3) Выбор, обоснование способа и проведение химической модификации поверхности рутила с целью повышения её фотокаталитической активности;

4) Исследование фотокаталитической активности образцов рутила разной мерности с модифицированной поверхностью.

Научная новизна

- При определении кинетики процесса ОК установлена взаимосвязь между экспоненциальной зависимостью, описывающей процесс окисления титановой преформы, с параболической зависимостью, описывающей кинетику образования тонких слоев диоксида титана. Кинетическая экспоненциальная закономерность образуется суперпозицией параболических зависимостей.

- Изучены особенности микроструктуры рутила, получаемого окислением титановых образцов разной мерности.

- Установлены закономерности формирования микроструктуры компактного рутила и его пористости в процессе роста по всей толщине образцов в зависимости от времени и температуры синтеза. Максимальная пористость рутила достигается в течение 40 суток при 875 °С и 130 суток при 750 °С.

- Изучены закономерности изменения газовой проницаемости рутила, в зависимости от времени и температуры синтеза. Установлена нестационарность значений коэффициентов газовой проницаемости титановых образцов, полученных при различных температурах, свидетельствующая об изменении пористой структуры компактного рутила в процессе окислительного конструирования.

- Исследована газовая проницаемость компактного рутила для различных газов и показано, что размер пор находится в интервале 5-30 нм и прохождение газов через компактный оксид подчиняется Кнудсеновскому механизму.

- Установлено, что поверхность диоксида титана, получаемого ОК, не обладает собственной фотокаталитической активностью.

- Установлено, что рутил, синтезированный окислением титанового войлока и полученные ОК волокнистые керамические образцы с удельной поверхностью до 50 м²/г обладают небольшой собственной (9%) фотокаталитической активностью в реакции разложения O₃.

- Разработан гидротермальный способ модификации поверхности компактного рутила фотокаталитически активными фазами, протекающий с формированием промежуточной фазы титаната натрия и последующим переходом ее Н⁺-формы в фазы анатаза и брукита. Показано, что для возникновения фотокаталитической активности достаточно проведения двукратной гидротермальной обработки поверхности.

- Установлено, что волокнистые образцы из рутила с поверхностью, модифицированной гидротермальным способом, показывают эффективную фотоактивность (78%) в реакции разложения O₃.

- Разработан способ электрофоретического нанесения высокоплотных, фотокаталитически активных дисперсных покрытий из спиртовых суспензий на поверхности частично окисленных двухфазных образцов рутил/титан с электропроводящей металлической основой, а также на электропроводящие образцы состава TiO_{2-x}, предварительно обработанные в вакууме при высокой температуре.

Практическая ценность и теоретическая значимость

Установлена кинетическая экспоненциальная зависимость, описывающая процесс формирования толстых слоев компактного рутила в процессе ОК.

Подобраны оптимальные условия для создания однофазных и двухфазных керамических изделий из рутила методом ОК, обладающих собственной фотокаталитической активностью или являющихся инертными носителями для фотоактивных катализаторов.

Установлено влияние условий проведения процесса окисления на структуру и газовую проницаемость образующегося компактного оксида титана. На основании прогнозирования свойств исходного оксида были определены условия его использования в качестве фильтров и реализован способ гидротермальной и электрофоретической модификации поверхности керамических изделий.

Изучены особенности химического модифицирования поверхности рутила методом гидротермальной двухстадийной обработки. Получены высокоплотные, фотокаталитически активные покрытия образцов рутила электрофоретическим осаждением из спиртовых суспензий. Создан волокнистый керамический блок из диоксида титана модификации рутила, обладающий более высокой фотоактивностью (78%) в реакции разложения O_3 по сравнению с фотоактивными дисперсными порошками TiO_2 известных марок (P-25 «Degussa» (25%) и «Тиокрафт» (22%)).

Основные положения, представляемые к защите

1) Экспоненциальная зависимость процесса окисления титана является суперпозицией множества параболических зависимостей, отвечающих элементарным актам образования слоёв рутила.

2) Получение компактного диоксида титана модификации рутила, микроструктура, плотность, микротвердость и газовая проницаемость контролируются кинетической кривой окисления.

3) Микроструктура синтезированного компактного диоксида титана связана с размерами исходного металлического образца и задается параметрами процесса ОК, определяющимися из конечного участка кинетической кривой.

4) Установлено, что изменение газовой проницаемости компактного рутила зависит от температурно-временных характеристик процесса окисления титана. Диффузия газов через компактный рутил подчиняется кнудсеновскому механизму.

5) Компактный диоксид титана, получаемый ОК, способен вступать в химическую реакцию с образованием на поверхности титанатов, дальнейшее химическое превращение которых приводит к образованию новых оксидных фаз.

6) В результате химической модификации поверхности образцов компактного рутила двухстадийной гидротермальной обработкой или электрофоретическим осаждением готовых фотокаталитических материалов достигается увеличение фотокаталитической активности керамического композита.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 12 научных мероприятиях: VII – XI, XIII, XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов (с международным участием)» (г. Москва, 2010-2014, 2016, 2017 гг.); XIII и XIV международный симпозиум «Упорядочение в металлах и сплавах» (г. Ростов-на-Дону; 2010

и 2011 г.); XI Российско-Китайский симпозиум (г. Санкт-Петербург, 2011 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2013» (г. Москва, 2013 г.), XIII Международная конференция Европейского Керамического Общества (Франция, г. Лимож, 2013 г.), Международная конференция «Функциональные материалы» (ICFM-2013) (Украина, Крым, 2013 г.).

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН); поддержана программами фундаментальных исследований Президиума РАН П8 и П20, грантом РФФИ № 16-33-00984-мол_а.

Публикации и личный вклад автора

Представленные в диссертации результаты получены автором самостоятельно или совместно с соавторами опубликованных работ. Автор принимал непосредственное участие в обработке литературных данных, постановке и проведении экспериментов, расчетов, а также анализе полученных результатов и формулировке выводов, написании в соавторстве научных статей.

Материалы диссертационной работы опубликованы в 18 работах, в том числе в 4 статьях в российских научных рецензируемых журналах и сборниках, рекомендованных ВАК РФ и в сборниках 13 тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях, подан 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх глав (обзор литературы, материалы и методы исследования, результаты и их обсуждение), заключения и основных выводов по работе, списка литературы и приложения. Работа изложена на 149 страницах, содержит 89 рисунка, 7 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 112 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен критический обзор отечественной и зарубежной литературы, в котором рассмотрены физико-химические представления современной теории окисления.

Приведены особенности кинетики окисления титановых заготовок, выявленные в рамках применения подхода *OK*, сделано их сравнение с существующими моделями высокотемпературного окисления. Описаны основные методы синтеза оксидной керамики на основе TiO_2 и проведено их сопоставление с подходом *OK*. Рассмотрены каталитические материалы на основе TiO_2 , включая монокристаллические и поликристаллические конструкции, полученные посредством подхода *OK*. Отражены методы получения наноразмерных частиц диоксида титана для дальнейшего нанесения на поверхность рутила с целью повышения фотокаталитической активности материала.

На основании обобщения и анализа литературных данных сформулирована важность изучения микроструктурных особенностей образования рутила из трёх-, двух-, одномерных образцов титановых заготовок в рамках подхода *OK* с целью изучения закономерностей процессов формирования рутила и активации его поверхности для повышения каталитических и фотокаталитических свойств.

Вторая глава содержит описание экспериментальных методик синтеза фотокаталитически активной оксидной керамики и изделий на её основе, включая методику по созданию механически прочных фотокаталитически активных носителей различной формы на основе TiO_2 с развитой поверхностью, получаемых методом *ОК*.

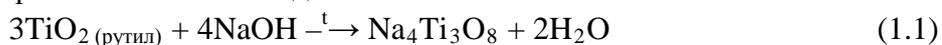
Подход *ОК* основывается на контролируемом окислении металлических заготовок различной формы и мерности с образованием наиболее термодинамически устойчивых оксидов в высших степенях окисления.

В качестве объектов, обладающих собственной фотокаталитической активностью или пригодных для закрепления на них фотокатализаторов, были использованы образцы рутила, полученные посредством окисления на воздухе металлического титана различной мерности: марки ВТ1-00 (для трёхмерных образцов) и ВТ1-0 (для одномерных и двумерных образцов).

Для придания фотокаталитической активности изделия из рутила были подвергнуты различным методами модификации поверхности, включая способы двухстадийной гидротермальной обработки и электрофоретического осаждения фотокатализаторов.

В процессе последовательного двухстадийного гидротермального синтеза на исходной поверхности рутила образовывались игольчатые кристаллы титанатов натрия, из H^+ -формы которых при ионном обмене формировались наностержни TiO_2 , состоящие из фаз анатаза и брукита.

Наращивание слоя титаната натрия на поверхности рутила проводили посредством гидротермальной обработки образцов в сильнощелочной среде (15 М NaOH) при 200 °С; время обработки варьировалось от 8 часов до 48 часов.



Получение H^+ -формы титаната натрия проводили посредством промывания образца в 2.5 М растворе HCl.

Синтез фаз анатаза и брукита из H^+ -формы проводили посредством гидротермальной обработки в слабокислой среде (0.05 М HNO_3) при 120 °С; время обработки варьировали от 12 часов до 48 часов. По окончании реакции пластинку промывали в дистиллированной воде и высушивали.



Электрофоретическое осаждение (*ЭФ*) коммерческих нанодисперсных порошков анатаза (P-25 Degussa, ТИОКРАФТ и TiO_2 -f) осуществляли из суспензии, состоящей из изопропилового спирта (*ИПС*) и порошка анатаза в соотношении 1000/3 в присутствии электролита $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с различными концентрациями (10^{-3} - 10^{-5} М).

В качестве носителя для *ЭФ* осаждения была выбрана металлокерамическая пластина титан/рутил, полученная в результате 2 часов окисления при 875 °С. За это время на пластине титана сформировался слой рутила 15-20 мкм, обладающий хорошей адгезией к поверхности металлического остова. Пробивное напряжение для данного образца составляло ~150В. Для придания однородности и компактности пленки фотокатализатора *ЭФ* проводили с помощью 3-х циклов осаждения и термообработки при 395 °С.

Была рассмотрена возможность получения керамических образцов рутила, полученных высокотемпературным отжигом в глубоком вакууме, обладающих токопроводящими свойствами и собственной фотокаталитической активностью.

Для диагностики синтезируемых керамических образцов применяли объективный метод контроля степени окисления металлической заготовки, позволяющий отслеживать

кинетику процесса. Для установления фазового состава образцов использовали метод рентгенофазового анализа (РФА); исследование микроструктуры осуществляли при помощи оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ); изучение газовой проницаемости керамического изделия из рутила сложной формы в виде сотового блока осуществляли на газохроматографической установке; исследование прочностных характеристик поперечного среза рутила проводили на микротвердомере; изучение фотокаталитической активности полученных образцов проводили на примере реакции каталитического разложения озона под действием ультрафиолетового излучения.

В третьей главе представлены полученные экспериментальные данные по синтезу фотокаталитически активной оксидной керамики, а также приведено их обсуждение.

На первом этапе работа была посвящена подбору оптимальных условий формирования рутила с заданными параметрами в процессе окисления одно-, двух- и трёхмерных образцов титана и установлению способов направленного модифицирования поверхности полученного оксида.

Для определения кинетических закономерностей формирования рутила было проведено окисление образцов титана марки ВТ1-00 на воздухе при температурах 875 °С и 750 °С. В результате были синтезированы образцы компактного рутила, соответствующие различным временным этапам окисления.

Кинетическая кривая, описывающая процесс окисления образца при 875 °С, характеризуется последовательными экспоненциальной и линейной закономерностями. Для экспоненциального этапа кинетической кривой была установлена цикличность изменения привеса во времени (рис. 1).

Образующийся компактный оксид титана имеет слоистую структуру. При этом формирование каждого оксидного слоя описывается параболой, являющейся единичным циклом процесса окисления титана. Однако, при глобальном рассмотрении процесс окисления за период t может быть описан экспонентой (т.е. суперпозиция всех этих циклов складывается в экспоненциальную зависимость):

$$\begin{aligned} X &= -155.22t^2 + 107.29t - 16.22 && 875 \text{ }^\circ\text{C} \\ X &= -0,054t^2 + 9,019t - 354,9 && 750 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

При температуре 875 °С длительность цикла формирования одного слоя оксида титана (толщиной ~ 2.5 мкм, привес по массе ~ 0.28г) на титановой заготовке составляет ~1 час. Формирование одного слоя оксида (толщиной ~4.6 мкм, привес по массе ~ 0.48г) при температуре 750 °С занимает ~ 96 часов.

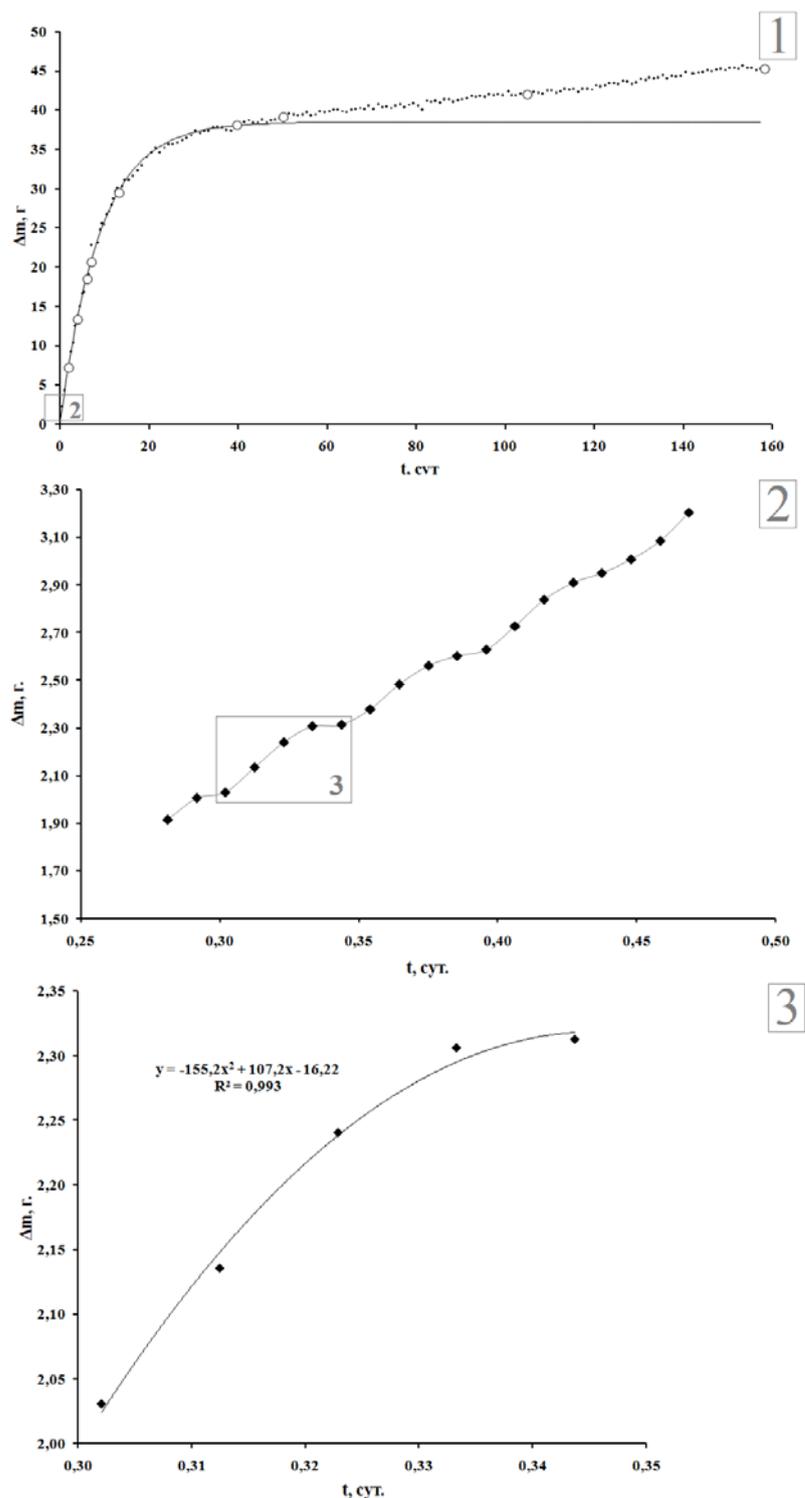


Рисунок 1 – Кинетики окисления титановых дискообразных преформ, диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, на воздухе при температуре 875 °С, где 1 – полная кинетика окисления; 2,3 – части процесса окисления.

Получение трехмерных образцов.

Образцы рутила, синтезированные при 750 и 875 °С, имеют схожую микроструктуру. Согласно изображениям РЭМ, полученные образцы рутила обладают четко выраженной слоистой структурой, при этом слои разделены областью с повышенной пористостью.

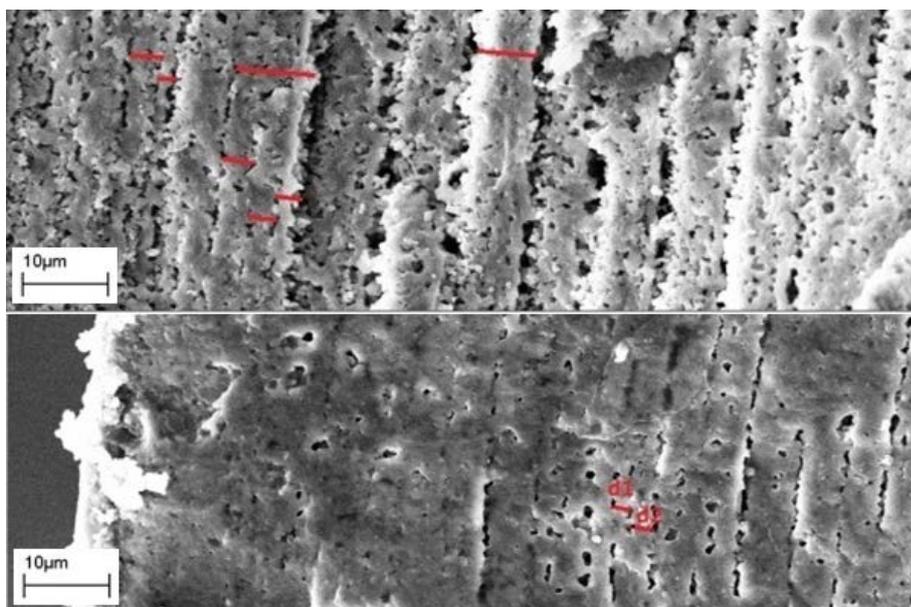


Рисунок 2 – Изображения РЭМ образца рутила. Пример укрупнения слоев за счет зарастания границ между слоями.

РЭМ –изображения поперечного скола рутила, полученного в результате окисления титана по экспоненциальному закону при 875 °С, показывают, что по всей глубине оксидный образец состоит из чередующихся слоев толщиной ~ 2.5 мкм. При дальнейшем окислении титана происходит объединение слоев (зарастание полостей и высокопористых участков между слоями) в более крупные. На РЭМ–изображениях видно появление слоев толщиной ~ 5 мкм, кратных толщине 2.5 мкм (рис. 2).

Зарастание границ между слоями связано с изменением характера диффузии атомов через образовавшийся рутил. В области, где слой оксида граничит с металлическим титаном, формируются слои толщиной до 15 мкм. В то же время, на границе рутил/кислород толщина слоев составляет до 5 мкм. Это указывает на то, что процесс диффузии титана и образование новых слоёв оксида (процесс соответствует концу экспоненциального – линейному участку кинетической кривой) происходит преимущественно в области, граничащей с металлическим титаном, в то время как в структуре других частей оксида значительных изменений не отмечено.

Оценку пористости материала проводили по изображениям РЭМ. Повышение значений пористости со временем наиболее отчетливо заметно для образцов, соответствующих завершающему этапу экспоненциального роста кинетической кривой привеса массы, при этом наибольшую пористость имеют области, граничащие с металлом. В образцах, соответствующих постоянной скорости окисления (линейный этап), значения пористости со временем уменьшаются, что может быть обусловлено зарастанием пор.

На рисунке 3 видно, что в образцах рутила, условия синтеза (температура и время окисления) которых соответствуют экспоненциальному участку кинетической кривой, происходит увеличение среднего размера пор (от 0.18 до 0.42 мкм), при этом максимальные значения размера пор достигаются к 40 – 50 суткам окисления. После перехода от экспоненциальной зависимости к линейной, количество пор в керамике и их средний размер уменьшается.

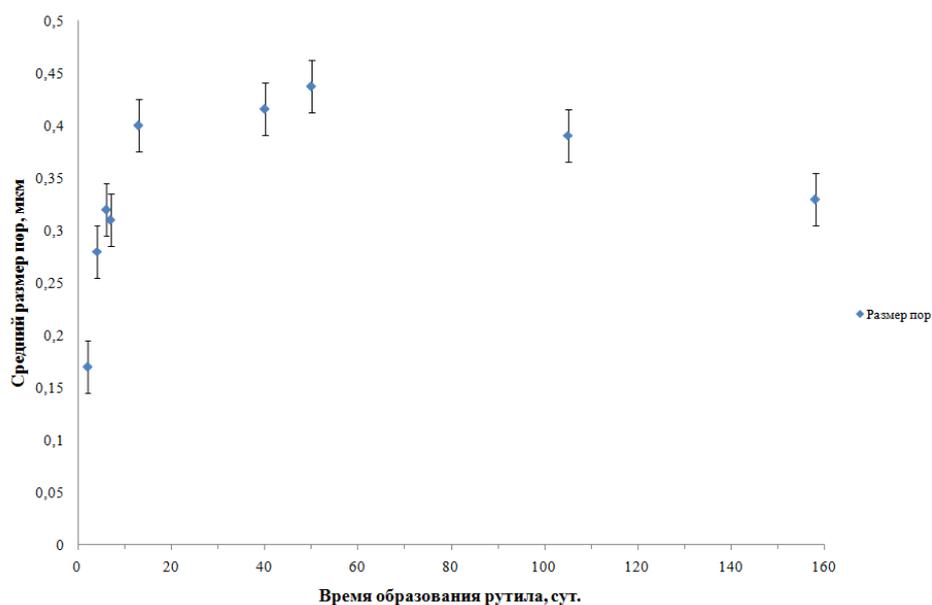


Рисунок 3 – Средний размер пор в образцах рутила, полученных при 875 °С.

Расчет параметров кристаллической ячейки рутила для образцов, полученных при 875 °С, показал, что они не изменяются в пределах ошибки измерений ($\pm 0,002 \text{ \AA}$).

Расчет периодов элементарной гексагональной ячейки рутила осуществляли в интервале углов $2\theta^\circ$ 62-65°. Значения параметров a во всех образцах колеблются на уровне значений эталона (карточка №89-4920). Исключением является образец, соответствующий времени окисления 4 суток. Параметры его кристаллической решётки лежат значительно ниже (рис. 4а), что, вероятно, может быть обусловлено различием в пробоподготовке.

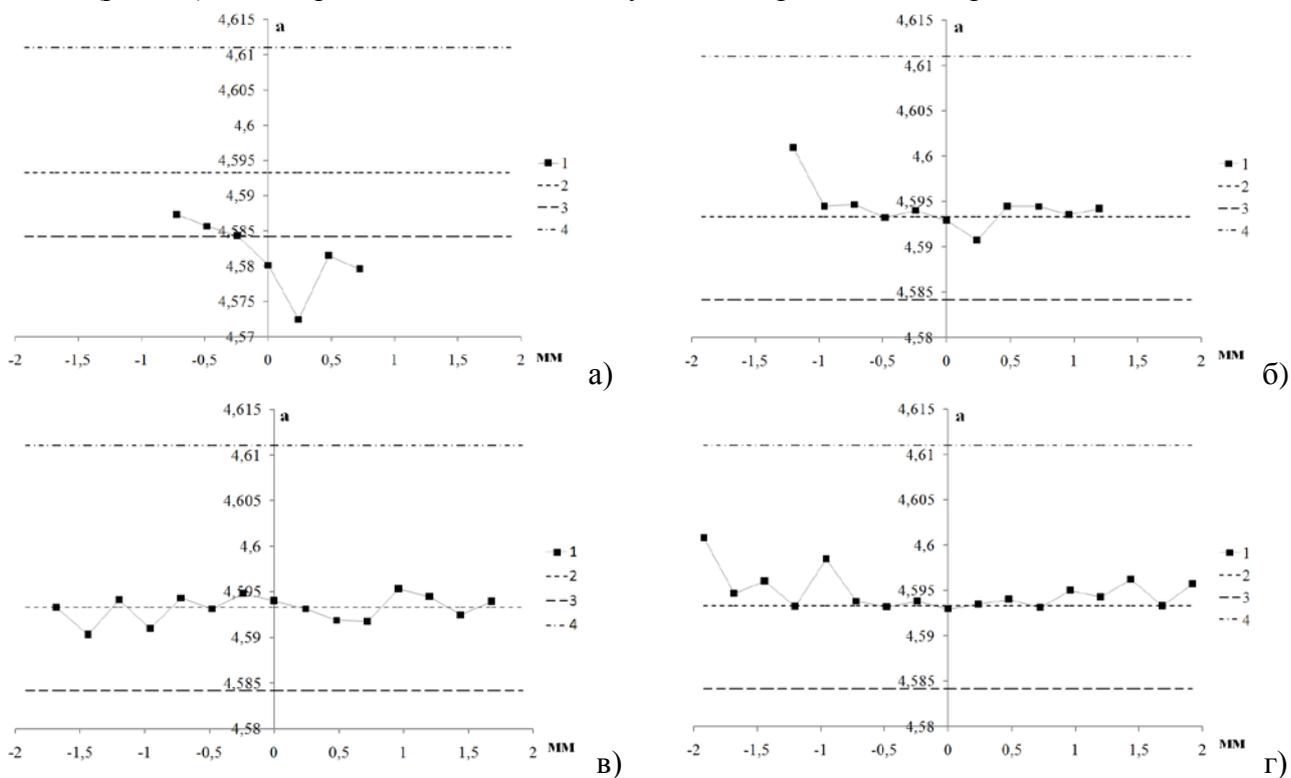


Рисунок 4 – Параметр решётки a для образца, выдержанного в печи при 875 °С, от продолжительности выдержки: а – 4 суток, б – 40 суток, в – 105 суток, г – 158 суток.

Пунктирные линии величины эталонных параметров решётки TiO_2 (JCPDS, 2 – №21-1276, 3 – №89-4920, 4 – 89-6975[122]). Построение графика велось по направлению от центра образца керамики к поверхности. За ноль принят центр образца, справа - поверхность контакта с воздухом (кислородом), слева - поверхность контакта с металлом.

Также из литературных данных для системы титан-кислород известно, что в процессе роста слоя рутила по мере его утолщения создается барьер для диффузии одного из компонентов реакции. Так, для оксида титана завышенные параметры связаны с наличием внутренних напряжений. В связи с этим, уже сформированная структура претерпевает изменения, что приводит к образованию межкристаллитных каналов для транспорта недостающего компонента в зону реакции.

Было установлено, что параметр кристаллической решетки c также незначительно меняется в диапазоне 2.93–2.97 Å, что коррелирует с изменением параметра a .

В эксперименте с ограниченным количеством окислителя, в области, граничащей с металлом, наблюдается щелевидная полость, частично заполненная оксидом титана с мелкокристаллической структурой (рис. 5). Ранее, в похожих работах объяснялся механизм образования щели, связанный с недостатком кислорода в зоне контакта с металлом, в результате чего диффузия атомов титана преобладала над диффузией кислорода в объеме образца. Данный эксперимент обосновывает наличие полостей между слоями при окислении трёхмерных образцов на излёте экспоненциальной зависимости кинетики окисления из-за образования массивного керамического слоя, который является естественным барьером для свободного продвижения окислителя к границе металл/оксид.

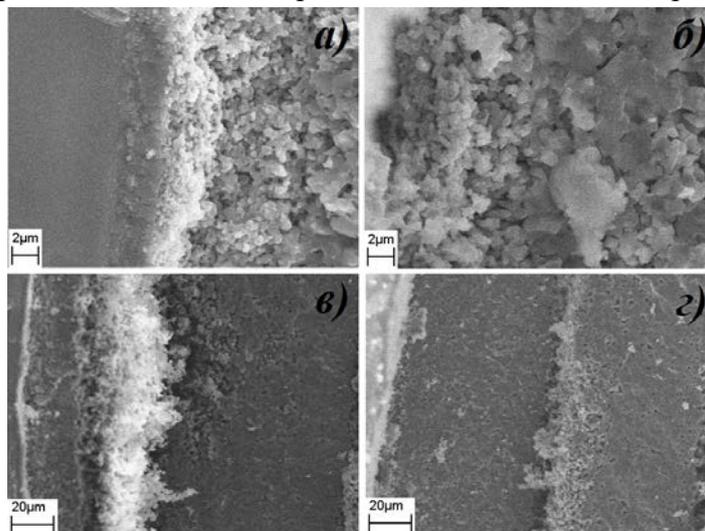


Рисунок 5 – Изображения РЭМ поперечных сколов образцов (зона контакта рутила и титана), полученных в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С в течение 48 часов: а и в – с ограничением доступа воздуха; б и г – со свободным доступом воздуха.

На стадии завершения экспоненциального роста скорости окисления титана наблюдается формирование дефектной структуры в керамике со значительной пористостью в зоне контакта керамики и металлического остова, что происходит в результате недостатка кислорода в данной области и преобладания диффузии атомов титана к поверхности керамики. Таким образом, в результате преобладания диффузии титана к поверхности рутила, при отсутствии или при ограничении конкурирующего процесса, диффузия кислорода к границе керамики с металлическим массивом затруднена. Данные РЭМ и исследования микротвердости поперечного среза рутила подтверждают наличие в этой области дефектов, которые влияют на прочностные характеристики оксидной керамики.

Наиболее показательным оказался образец рутила, полученный за 210 суток окисления при 750 °С(рис. 6).

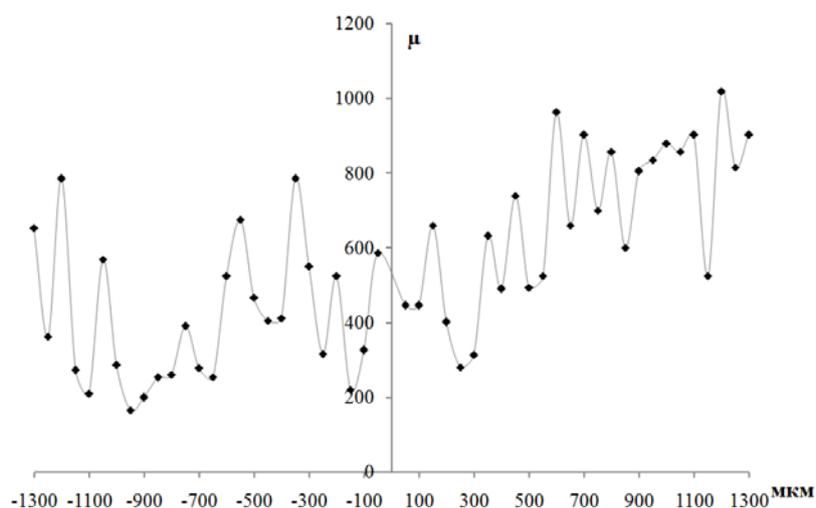


Рисунок 6 – Микротвердость образца рутила, полученного за 210 суток при 750 °С. Построение графика велось по направлению от центра образца керамики к поверхности. За ноль принят центр образца, справа - поверхность контакта с воздухом (кислородом), слева - поверхность контакта с металлом.

В тоже время в образце, полученном на этапе окисления титана, соответствующим линейной зависимости, нарастание оксидного слоя осуществляется преимущественно на границе металл/оксид без формирования отдельных, четко выраженных слоев, что коррелирует с изменениями микроструктуры материала. В данном участке образца наблюдается уменьшение пористости, а механические свойства соответствуют высоким значениями микротвердости 900-1000 МПа.

Исследования по газовой проницаемости (ГП) показали, что транспорт газа через рутил, формирующийся в течение всего процесса окисления, происходит в результате кнудсеновской диффузии. На рисунке 7 представлены зависимости значений коэффициентов ГП молекулярного кислорода для образцов рутила, полученных при 875 и 750 °С (относительная погрешность измерений -5-6%).

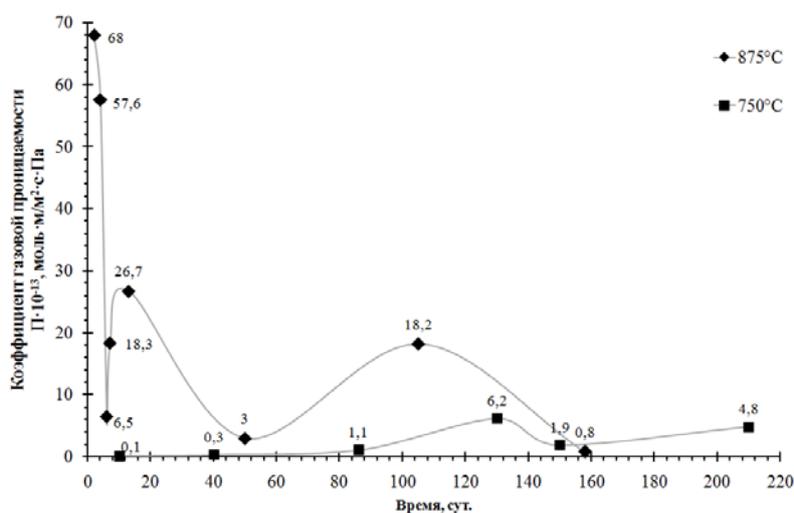


Рисунок 7 – Изменения коэффициентов ГП образцов рутила, синтезированных при 875 и 750 °С.

Из приведенных данных видно, что значения коэффициентов $ГП$ образовавшегося рутила изменяются с течением времени. Изменение коэффициентов $ГП$ носит затухающий и нелинейный характер во времени (рис. 8). Отмечаются резкие изменения (уменьшение или увеличение) $ГП$ рутила. Эта нестационарность изменения $ГП$ хорошо коррелирует с чередованием этапов окисления титановых заготовок и с нелинейным ростом толщины сформировавшегося слоя оксида титана на поверхности металла (рис. 9).

Для образцов, полученных при температуре синтеза $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, также отмечено чередование падения и роста значений коэффициентов газовой проницаемости. Значения коэффициентов газовой проницаемости оказались ниже, чем для образцов рутила, полученных при $875\text{ }^{\circ}\text{C}$, что обусловлено формированием более плотной оксидной керамики при более низких температурах синтеза. Как уже было сказано, нелинейность и цикличность значений газовой проницаемости компактного рутила от времени хорошо согласуются с особенностями кинетики процесса окисления титана.

Размер и форма исходной трёхмерной титановой заготовки, а также различие в продолжительности времени ее окисления не оказали существенного влияния на значения газовой проницаемости сформировавшегося рутила.

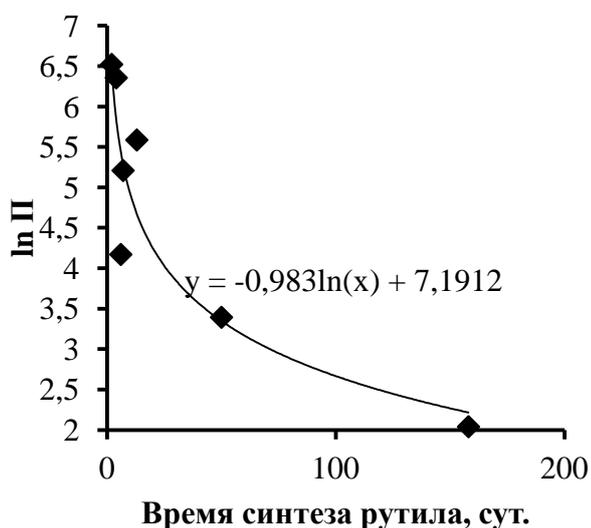


Рисунок 8 – Функция натурального логарифма коэффициента газовой проницаемости от времени образования рутила при температуре $875\text{ }^{\circ}\text{C}$.

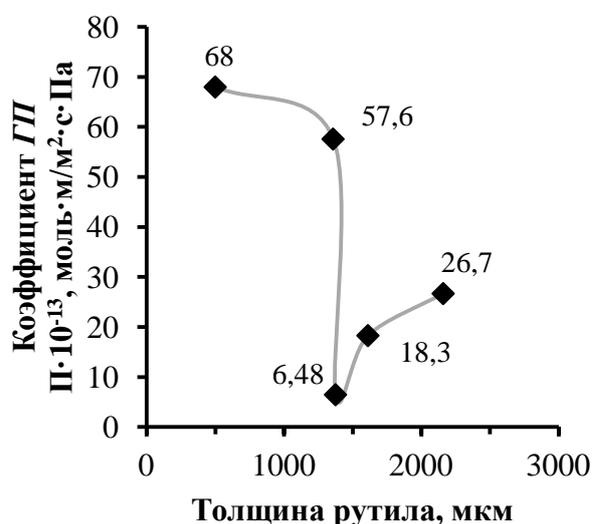


Рисунок 9 – Диаграмма зависимости газовой проницаемости от толщины выросшего рутила при $875\text{ }^{\circ}\text{C}$, взятого на экспоненте кинетической кривой.

Эмпирическим путём было установлено, что получаемый оксидный слой является компактным с размером пор в диапазоне от 5 до 30 нм, поэтому при окислении титана молекулярный кислород проникает через рутил в зону контакта с металлом по кнудсеновскому диффузионному механизму.

Получение одно- и двухфазных двумерных образцов.

Подход окислительного конструирования позволяет получать как керамические (однофазные), так и металлокерамические (двухфазные) образцы. Благодаря окислению двумерных титановых образцов небольших толщин (до 300 мкм) удалось исследовать процесс зарождения слоя рутила на поверхности металла и изменения микроструктуры внешнего газорастворимого слоя в металле в процессе окисления.

Внешняя поверхность рутила, полученного при 875 °С, представлена кристаллитами, размер и форма которых изменяются в процессе окисления, подчиняющемся циклическому характеру. Формирование каждого нового внешнего слоя оксида начинается через зародышеобразование кристаллитов на свободной поверхности рутила (рис. 10).

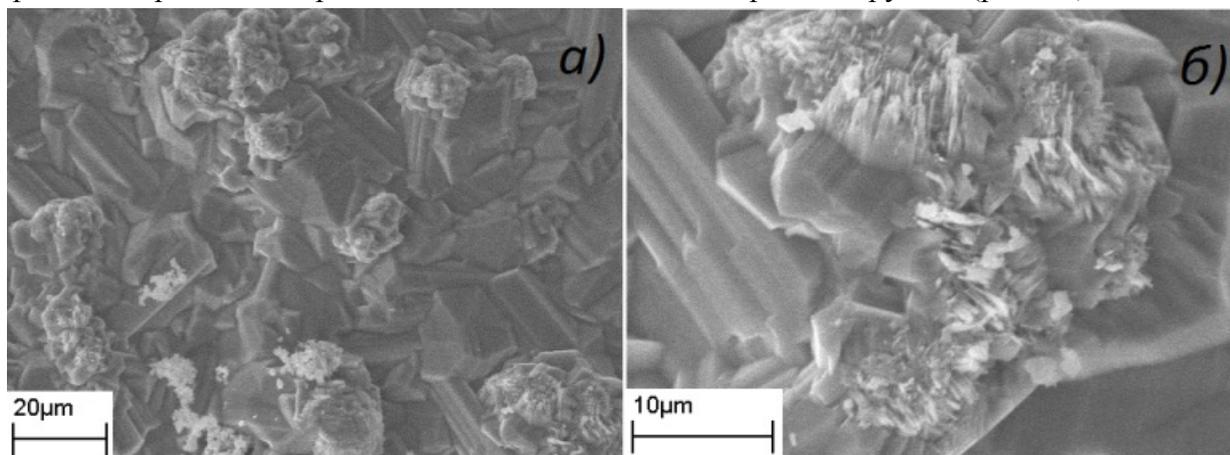


Рисунок 10 – Формирование кристаллитов на свободной поверхности рутила.

Далее в процессе окисления происходит формирование кристаллов и их укрупнение, причем наблюдается их преимущественный рост перпендикулярно плоскости формирования оксидного слоя, т.е. по направлению выхода титана на поверхность (рис. 11). Процесс образования нового слоя оксида на поверхности завершается периодом релаксации.

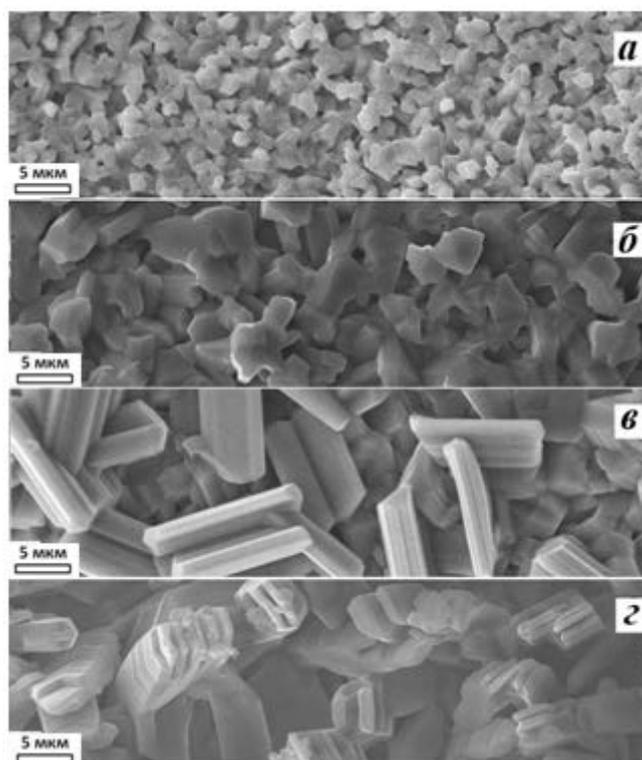


Рисунок 11 – Изображения РЭМ внешней поверхности рутила, полученной в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С: а, б – укрупнения кристаллов в процессе образования слоя оксида, в – образование кристаллов в процессе образования слоя оксида, г – деградация кристаллов.

Анализ изображений РЭМ позволил установить, что со временем, когда скорость миграции атомов металла через компактный рутил уменьшается, из-за исчезновения

металлического остова процессы зародышеобразования кристаллов на внешней поверхности рутила тоже прекращаются. В результате наблюдается деструкция структуры кристаллов на поверхности к 144 часам (рис. 11г) Предположительно, к деструкции кристаллов, помимо отсутствия диффузии атомов металла к поверхности, приводит высокая температура синтеза, способствующая уменьшению свободной поверхностной энергии и удельной поверхности образцов.

В процессе окисления металлической фольги толщиной 300 мкм металлический остов фиксируется вплоть до 48 часов включительно. На изображениях РЭМ видно, что в зоне контакта рутила и титана наблюдается присутствие промежуточного газорастворимого слоя, растущего вглубь металла при окислении. К 72 часам процесса окисления весь металлический остов переходит в оксидную фазу, при этом в сердцевине образца наблюдается участок соединения встречных фронтов роста оксидной керамики. К 144 часам отжига рутила при 875 °С существенных изменений в микроструктуре образца не выявлено, что проявляется в отсутствии перекристаллизации внутри образца и укрупнении зерна.

Окисление одномерных образцов. Получение изделий из одномерных образцов.

Из данных РЭМ (рис. 12) видно, что окисление одномерных образцов титана в виде проволоки/волокна происходит аналогично, что и в случае двумерных образцов, при этом формирование рутила на поверхности происходит схожим образом. На поверхности металлического волокна в процессе окисления образуется рутил с кристаллами идиоморфной формы с размером менее 1 мкм, что в несколько раз меньше кристаллов рутила, полученных при окислении двумерных образцов титана.

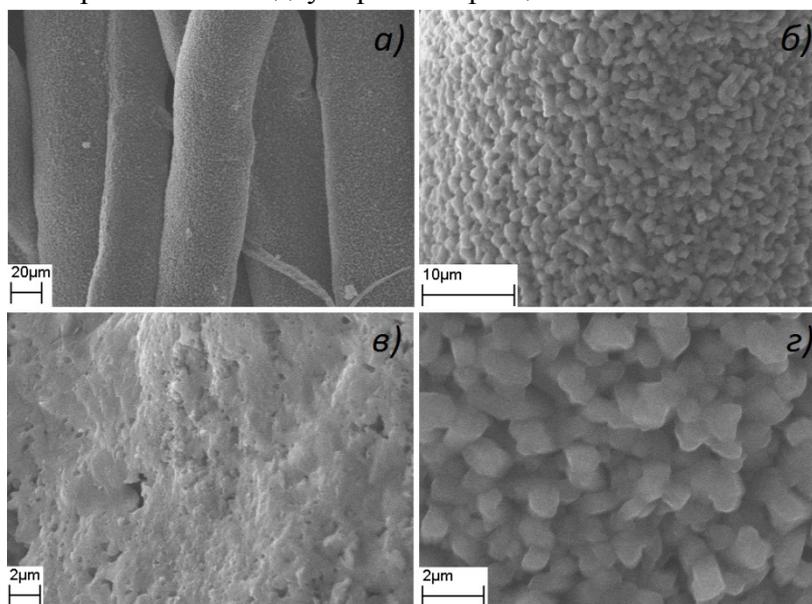


Рисунок 12 – Микрофотографии РЭМ поверхности и поперечного скло одномерных образцов рутила, полученных в результате окисления прессованного войлока титана при 875 °С в течение 48 часов:

а – поверхность с увеличением $\times 500$; б – поверхность с увеличением $\times 3000$; в – поперечный скл, увеличение $\times 5000$; г – поверхность с увеличением $\times 10000$.

Анализируя скл волокна оксида (рис. 12в), в микроструктуре можно выделить контуры слоёв и большое количество мелких пор. Формируемая структура волокна

слоисто-кольцевая с уменьшением диаметра к центру. Внешний слой рутила плотный, состоит из крупных кристаллов с ростом наружу.



Рисунок 13 – Оптическая фотография рутильного войлока.

При окислении прессованного металлического титанового войлока в зоне контакта одномерных волокон происходит их совместное спекание в механически прочную структуру, сохраняющую исходную форму заготовки. Подход *ОК* позволяет синтезировать высокопористые керамические изделия из рутила с развитой поверхностью (рис. 13). Так, эти высокопористые изделия представляют большой интерес для разработки функциональных фотокаталитических мембран, получаемых модификацией поверхности рутила гидротермальным способом.

Модифицирование поверхности рутила.

Химическая модификация поверхности компактного рутила, в том числе модификация с помощью отжига при высоких температурах в вакууме, позволяет получать фотокаталитически активные функциональные изделия.

Отжиг рутила в вакууме приводит к возникновению электрической проводимости керамики, на которую впоследствии можно наносить фотокаталитически активные покрытия путем электрофоретической обработки.

Отжиг образцов компактного рутила (синтез 13 сут., 875 °С) в вакууме при температуре 1400 °С и давлении 10^{-5} – 10^{-7} бар в течение 3 часов приводит к образованию на поверхности дефектного по кислороду Ti_xO_{2x-1} , представленного преимущественно оксидами Ti_7O_{13} и Ti_8O_{15} (фазы Магнели), на что указывают данные РФА. При этом зафиксировано ухудшение показателей газовой проницаемости на 77.7%.

Из анализа дифрактограмм (рис. 14) установлено, что после отжига образца в вакууме при 1600 °С в течение 3 часов образуются фазы TiO и Ti_2O_3 и присутствует небольшое количество фаз анатаза и брукита, при этом основной фазой на поверхности образца является TiO .

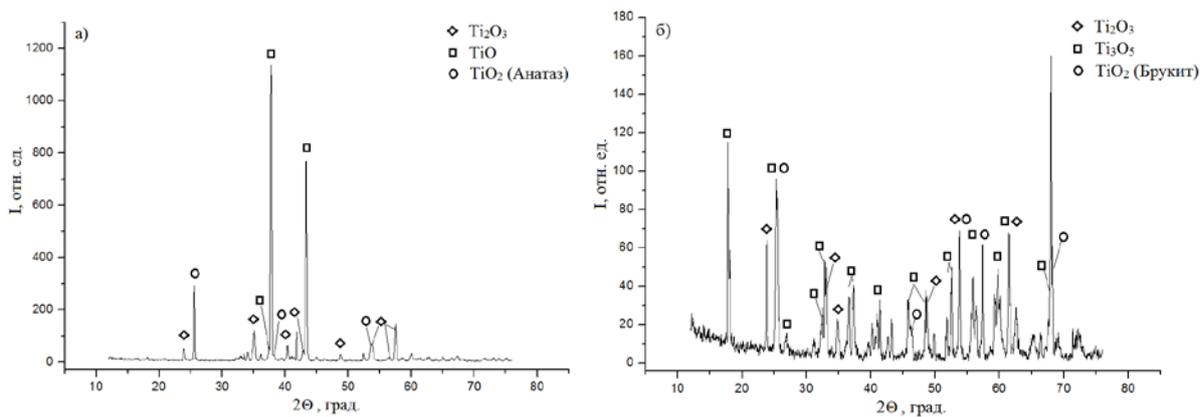


Рисунок 14 – Дифрактограммы образца оксидной керамики после отжига в вакууме при 1600 °С в течение 3 часов, где: а – РФА с поверхности, б – РФА с объёма.

Методом ОК сложно получить керамику с развитой удельной поверхностью, кроме того, в результате окислительного конструирования получается оксид титана модификации рутила, менее активный в УФ, в отличие от анатаза. Решением этой проблемы может быть модификация поверхности полученной рутильной керамики методом гидротермальной обработки (МГТ), нарастив фазу анатаза с высокой удельной площадью поверхности.

После первой МГТ (более 24 часов в 15 М растворе NaOH) на поверхности образцов рутила образовывался белый налет. На рисунке 15 приведены рентгенограммы материала, нарощего на поверхности рутила после МГТ в щелочи в течение различного времени. После 36 ч МГТ на поверхности образца формировалась фаза титаната натрия $Na_4Ti_3O_8$, при этом дальнейшая гидротермальная обработка существенно не меняла соотношения фаз.

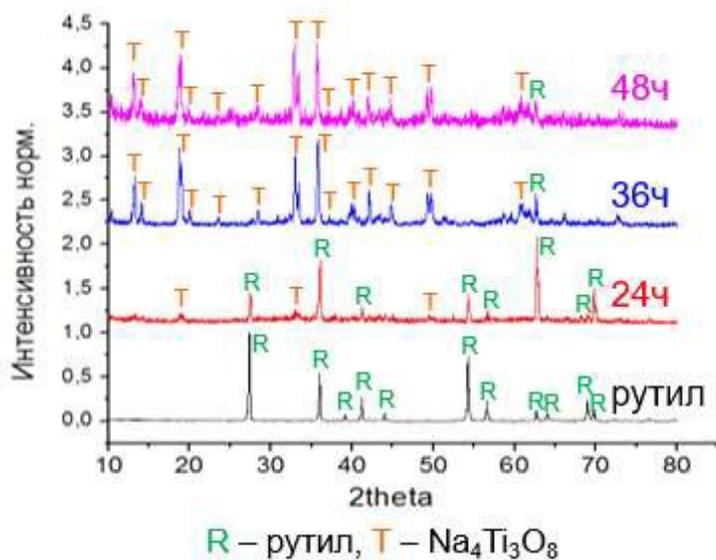


Рисунок 15 – Дифрактограммы образцов после первого гидротермального синтеза и исходного рутила.

На рисунке 16 приведены данные РЭМ пластинки рутила после МГТ в щелочи. На поверхности пластинки после 36 часов формируются игольчатые кристаллы анатаза, преимущественно ориентированные перпендикулярно исходной поверхности рутила.

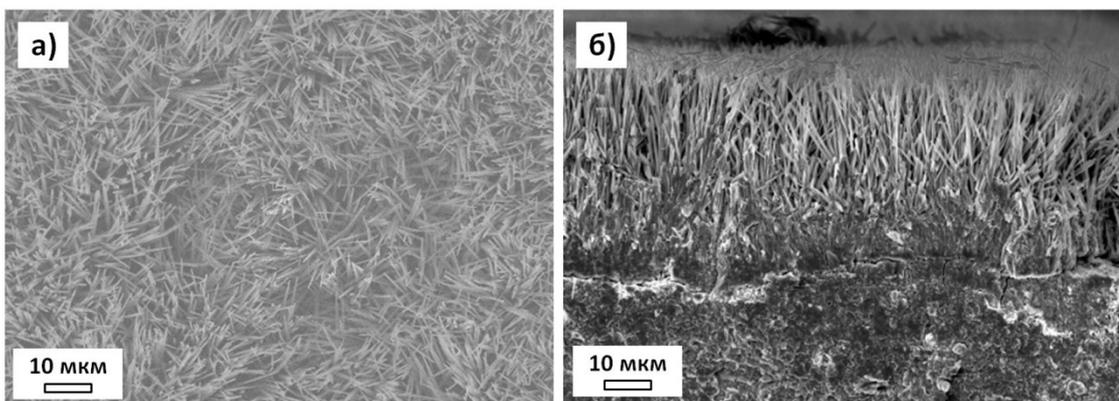


Рисунок 16 – Растровая электронная микроскопия образца рутила после первой гидротермальной обработки в растворе щелочи в течение 36 часов: а) общий вид поверхности; б) вид скола.

РЭМ образцов рутила сложной формы показала, что химическая модификация поверхности проходит по всему периметру изделия, включая участки сложной морфологии (рис. 17), что демонстрирует возможность модификации поверхности не только плоских одномерных образцов рутила, но и изделий более сложной формы (трехмерные фильтры, пористые носители и т.д.).

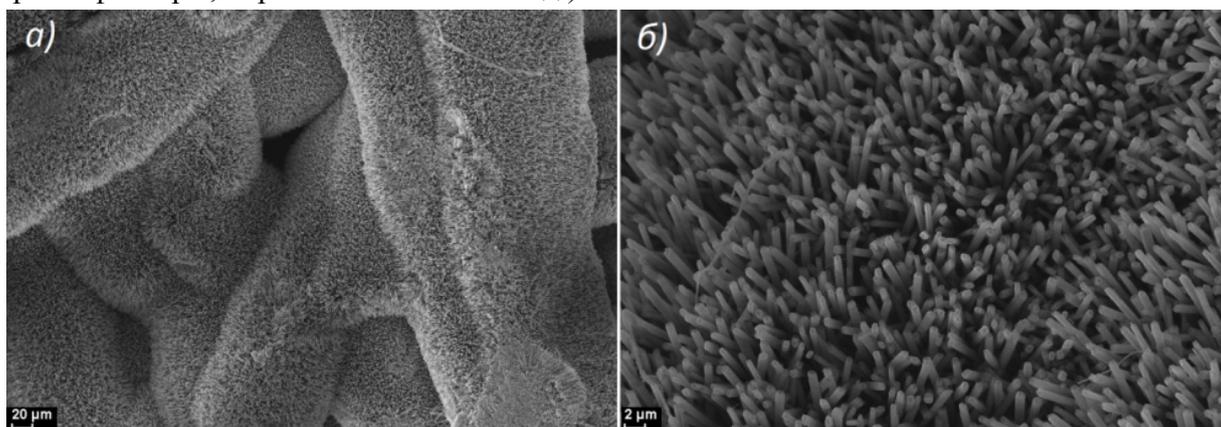


Рисунок 17 – Формирование игольчатых кристаллов на поверхности рутила сложной формы.

На рисунке 18 приведены более контрастные РЭМ изображения поверхности пластинок рутила после МГТ в щелочи в течение различного времени. На поверхности образцов, полученных за 12 часов МГТ, нарастают отдельные бесформенные нити, которые уже после 16 часов синтеза оформляются в остроконечные стержни. При увеличении времени МГТ до 20 часов морфология формирующихся стержней меняется с остроконечной на преимущественно ориентированную, что более отчетливо наблюдается на образцах, подвергнутых МГТ в течение 24 часов. Принимая во внимание данные РФА, можно сделать вывод, что в процессе МГТ рутильной керамики в течение 24 часов происходит зародышеобразование и ориентированный рост наностержней титаната натрия $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$, после чего морфология поверхности практически не меняется.

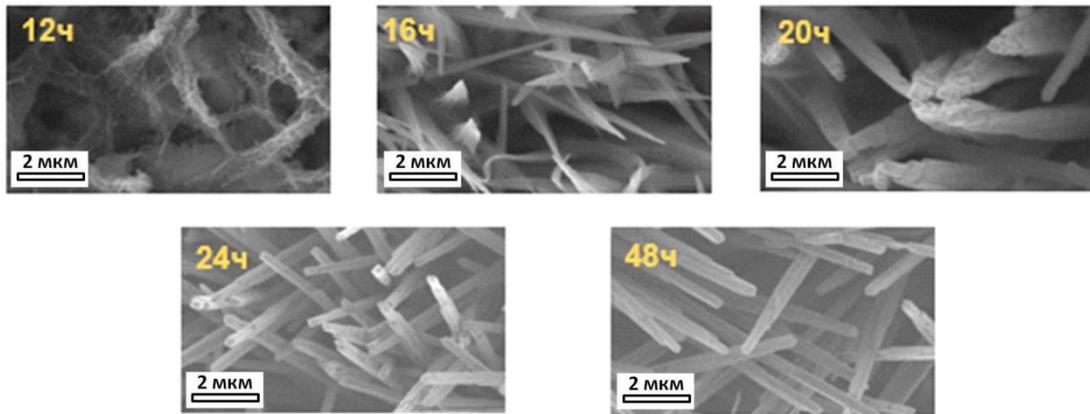


Рисунок 18 – Формирование титаната натрия $Na_4Ti_3O_8$ в процессе гидротермального синтеза в концентрированном растворе NaOH.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что формирования на поверхности образцов рутила фазы анатаза достаточно проводить МГТ в течение 24 часов.

Наросшие на рутиле нитевидные кристаллы титаната натрия переводили в протонированную H^+ -форму промыванием в водном растворе HCl. На дифрактограмме (рис. 19) видны рефлексы, соответствующие фазе рутила, и шум, свидетельствующий о том, что в процессе замены ионов натрия на ионы водорода происходит разупорядочение кристаллической решетки титаната натрия и образование рентгеноаморфной H^+ -фазы.

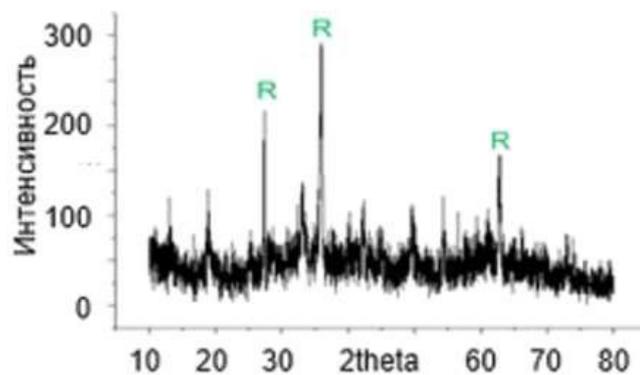


Рисунок 19 – Дифрактограмма образцов после протонирования в водном растворе HCl.

На рисунке 20 приведены дифрактограммы образцов, полученных в результате второй гидротермальной обработки в 0.05M растворе HNO_3 в течение различного времени. Видно, что в результате 24 ч гидротермальной обработки отчетливо различима только фаза рутила, а также присутствует слабый пик в области 26° , который может принадлежать фазам анатаза или брукита. В тоже время, на дифрактограмме образца, выдержанного в течение 48 часов, помимо рутила, заметно преобладание фаз анатаза и брукита.

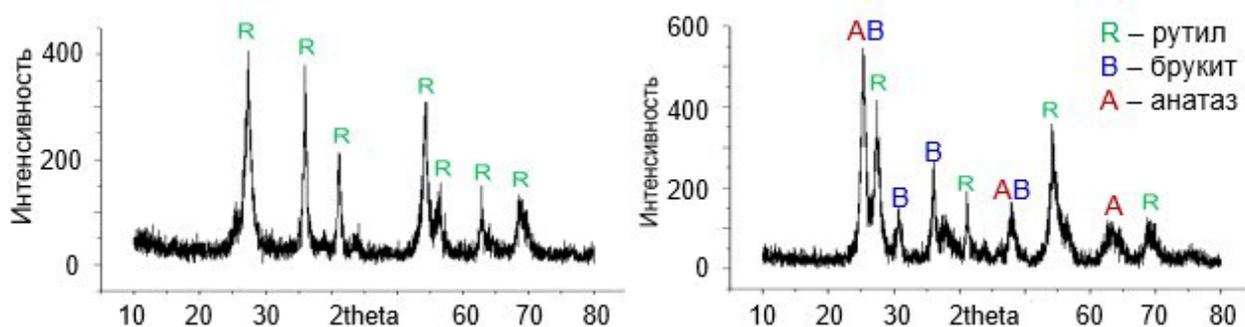


Рисунок 20 – Дифрактограммы образцов после второго гидротермального синтеза, проводимого 24 часа (слева) и 48 часов (справа).

На рисунке 21 приведены данные РЭМ поверхности пластинок рутила после МГТ в 0.05М растворе HNO_3 в течение 24 часов и 48 часов. Видно, что из нитевидных кристаллов (рис. 18), формируемых в процессе первого гидротермального синтеза, в результате второго синтеза в течение 24 часов образуются нитевидные кристаллы прямоугольного сечения. Увеличив время второй МГТ до 48 часов, можно получить не только ограненные кристаллы диоксида титана, но и мелкие сросшиеся нитевидные кристаллы. Принимая во внимание данные РФА, можно сделать вывод, что превращение H^+ -формы титаната натрия, выращенного на керамической пластине рутила, в процессе МГТ происходит медленно и заметное количество фаз анатаза и брукита образуется только после 48 часов.

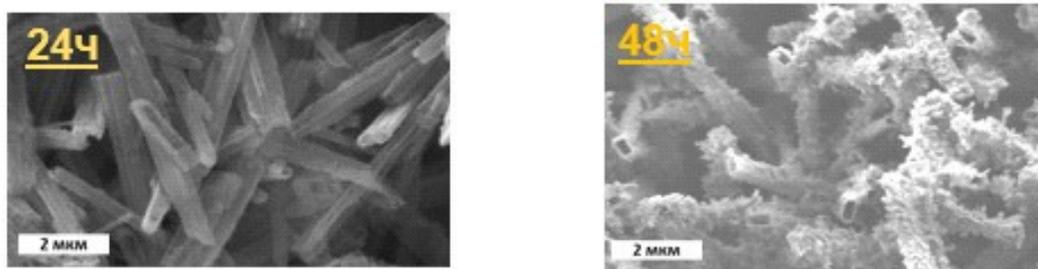


Рисунок 21 – Микроструктура модифицированного слоя анатаза/брукита на пластинах рутила после второго МГТ.

Методом капиллярной конденсации азота при 77 К была измерена удельная площадь поверхности наностержней анатаза и брукита, выращенных на поверхности пластин рутила двумя последовательными МГТ в течение 48 часов.

Расчет удельной площади поверхности полученных наностержней однотоочечным и многотоочечным методом БЭТ позволил получить хорошо согласующиеся величины $S_{\text{уд}}=50 \text{ м}^2/\text{г}$, что намного выше удельной поверхности исходного рутила ($1-3 \text{ м}^2/\text{г}$). Можно предположить, что более высокая удельная поверхность модифицированных образцов впоследствии положительно повлияет на их фотокаталитическую активность.

Аналогичным образом исследовалась возможность гидротермальной модификации поверхности высокопористых керамических рутильных керамических структур, полученных окислением металлического титанового войлока.

Как и в случае с двумерными образцами, в результате первой МГТ на поверхности отдельных волокон рутила сформировались игольчатые кристаллы титаната натрия, которые в результате второй МГТ превращались в смесь фаз анатаза и брукита.

Фотокаталитическая активность рутила, модифицированного МГТ.

Фотокаталитическая активность полученных материалов была оценена разложением молекулы озона (O_3) в процессе облучения УФ лампой ($\lambda=312\text{нм}$).

Для определения влияния условий формирования фаз анатаза и брукита на фотокаталитическую активность конечного изделия были проведены предварительные испытания полученных образцов (рис. 22). Установлено, что фотоактивность возрастает по мере увеличения длительности второй гидротермальной обработки, что обусловлено ростом содержания фаз анатаза и брукита на поверхности образцов. Можно сделать вывод, что для получения фотокаталитически активного материала на поверхности рутила достаточно проведения второй гидротермальной обработки образцов в течение 24-48 часов.

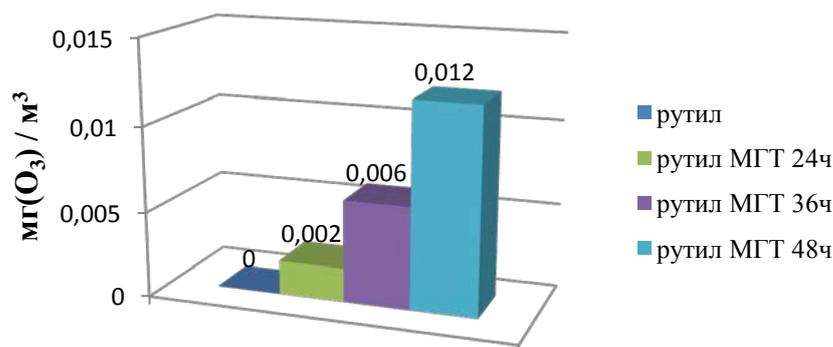


Рисунок 22 – Фотокаталитическая активность материалов на основе рутила, модифицированных способом гидротермальной обработки.

Из рисунка 23 следует, что исходный рутил не проявляет фотоактивности в спектре УФ излучения. Модифицированные методом гидротермальной обработки пластины рутила показали фотокаталитическую активность на уровне коммерческих порошков анатаза (ТИОКРАФТ, P-25 «Degussa»). Изделия из рутила, полученные в результате окисления титанового войлока, имеют собственную фотоактивность около 9% в реакции разложения O₃, возрастающую до величины ~78% после модифицирования поверхности МГТ.

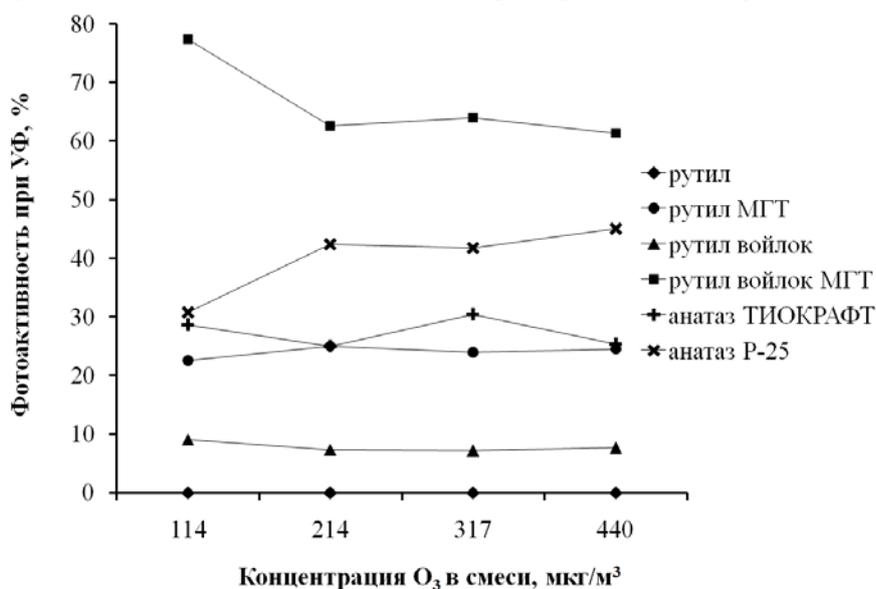


Рисунок 23 – Фотокаталитическая активность модифицированных материалов на основе рутила.

Электрофоретическое осаждение порошков коммерческого анатаза на двухфазные пластины рутила.

При окислении двумерных пластин титана толщиной 300 мкм в печи с доступом воздуха при 875 °С было установлено, что оптимальный слой рутила, обладающий необходимыми физико-механическими свойствами для электрофоретического (ЭФ) осаждения, образуется в течение 2 часов окисления (рис. 24а). Дальнейшее окисление металлической пластины приводит к формированию слоя рутила с плохой адгезией к поверхности металлического остатка, а также приводит к образованию достаточно толстых слоев рутила, что требует больших величин тока при подборе пробивного напряжения. Так как токопроводящая сердцевина металлокерамического композита покрыта

диэлектрическим рутилом, потребовалось вычислить и экспериментально подобрать пробивное напряжение, необходимое для возникновения разности потенциалов между электродами (медный анод и анализируемая двухфазная пластина - катод).

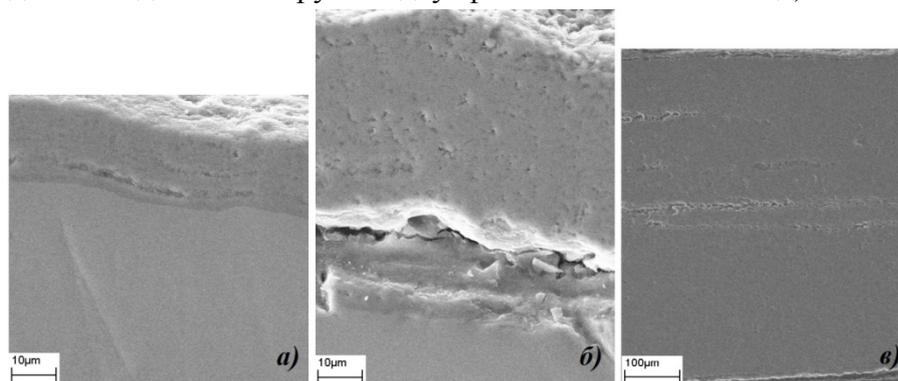


Рисунок 24 – Микрофотографии РЭМ шлифа поперечного среза двухфазного и однофазного образцов оксидной керамики, полученных в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С в течение: а – 2ч.; б – 3,5ч.; в – 72ч.

В эксперименте ЭФ напряжение варьировалось в диапазоне 20-300 В. Эмпирически была установлена взаимосвязь между задаваемым напряжением и качеством компактности плёнки фотокатализатора на поверхности рутила. В случае, когда напряжение составляло менее 150 В, шероховатость осажденного ЭФ фотокатализатора была незначительна. При напряжении выше 150 В для образца с толщиной слоя рутила 20 мкм высокая напряженность электрического поля при ЭФ приводила к быстрому осаждению частиц фотокатализатора, при этом не удавалось добиться однородности покрытия по толщине и формируемая пленка анатаза обладала недостаточной адгезией к поверхности рутила. С другой стороны, если использовали слишком низкое напряжение, его либо было недостаточно для пробоя рутила данной толщины, либо эффективность метода ЭФ падала. Было установлено, что при пробивном напряжении 150 В обеспечивается осаждение однородной тонкой плёнки анатаза, обладающей хорошей адгезией к поверхности рутила.

В таблице 1 приведены данные влияния концентрации электролита $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ в электрофоретической суспензии на ξ -потенциал системы. При концентрации электролита $10^{-4}M$ величина ξ -потенциала достигала максимального значения- 33,2 мВ. Это означает, что при данной концентрации электролита $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ коллоидные наночастицы TiO_2 устойчивы в стабильной взвеси.

Таблица 1. Дзета-потенциалы коллоидного раствора частиц TiO_2 от концентрации электролита $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$.

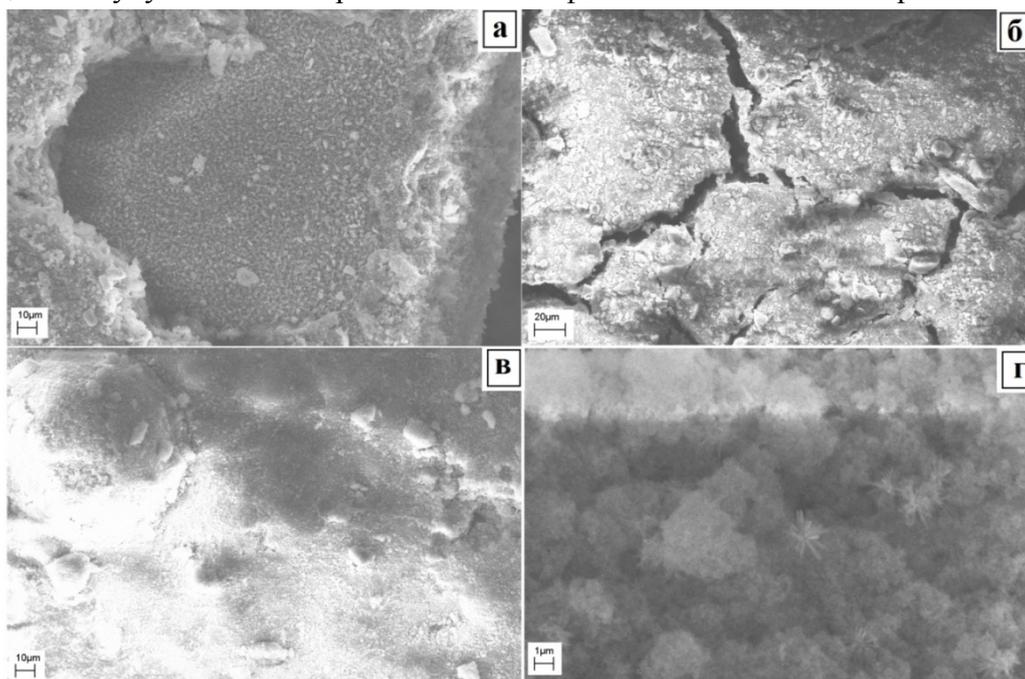
Концентрация $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$, М	Дзета-потенциалы, мВ
10^{-2}	4.793
10^{-3}	16.581
10^{-4}	33.184
10^{-5}	24.732

Было выявлено, что в результате отжига тонких пленок, полученных одностадийным ЭФ осаждением фотокаталитического анатаза на поверхность металлокерамического образца рутила, образуется множество трещин. Формирование трещин, по-видимому, обусловлено тем, что изопропиловый спирт, выбранный в качестве растворителя для электрофоретической суспензии, имеет высокую скорость испарения с поверхности пленки, качество которой не удалось улучшить путем спекания. Эта проблема была решена при

помощи послойного многостадийного ЭФ осаждения с поэтапным отжигом при 400 °С каждого последующего наносимого слоя.

С помощью многостадийной ЭФ обработки было нанесено фотокаталитически активное покрытие анатаза общей толщиной ~ 10-12 мкм, при этом за один цикл ЭФ осаждения удалось получить однородную плёнку толщиной ~3-4 мкм.

На рисунке 25 представлены микрофотографии РЭМ поперечного сечения (рис.25а) и поверхности одного (рис. 25б) и трёх (рис. 25в) слоев тонкой пленки осажденного фотокаталитического порошка на пластине рутила, соответственно. На рисунке 25б видны трещины, в то время как на многослойной плёнке трещины практически отсутствуют. Можно сделать вывод о том, что благодаря увеличению числа циклов ЭФ обработки удастся достичь улучшения поверхности плёнки фотокаталитического порошка анатаза.



*Рисунок 25 – Изображение РЭМ поверхности тонкой пленки фотокатализатора:
а – место скола пленки анатаза с поверхности рутила; б – после одного цикла ЭФ;
в – после трёх циклов ЭФ; г – присутствие игольчатых кристаллитов после ЭФ, увеличение
x10 000.*

Также можно отметить, что после ЭФ обработки на поверхности пленки анатаза формируются кристаллиты игольчатой формы, которые впоследствии могут улучшить фотокаталитические свойства образцов.

Рентгенограммы осажденных ЭФ коммерческих порошков анатаза демонстрируют пики несовершенной формы, по-видимому, осаждаемый анатаз имеет дефектную кристаллическую структуру, предположительно обедненную по кислороду (рис. 26).

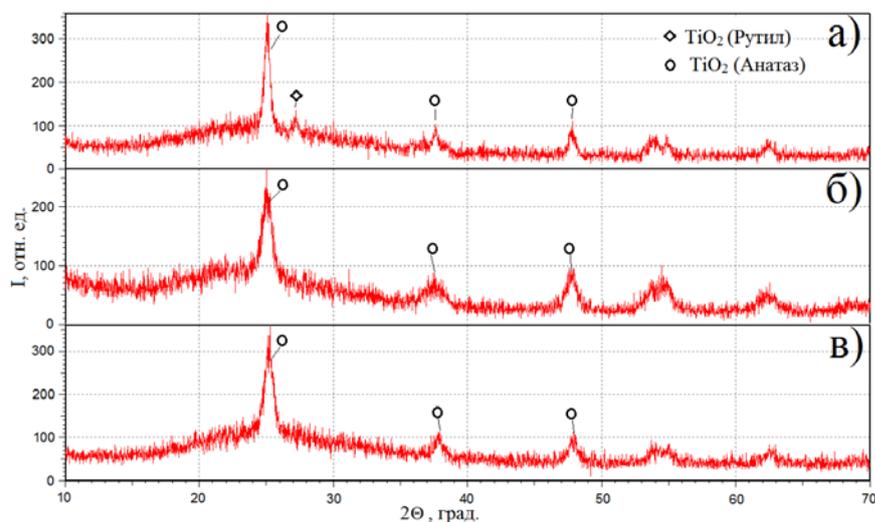


Рисунок 26 – Дифрактограммы образцов коммерческого анатаза после ЭФ осаждения на пластину рутила: а – TiO_2 марки P-25 («Degussa»); б – TiO_2 марки «Тиокрафт»; в – TiO_2-f

Фотоактивность системы рутил/порошок анатаза, нанесенный ЭФ.

При сравнении фотоактивности исходных коммерческих порошков анатаза, нанесенных на пористое кварцевое стекло (ПКС) и образцов рутила, модифицированных ЭФ осаждением этих же порошков анатаза при разложении O_3 было установлено, что фотоактивность исходных порошков возрастает на 10-20 % после ЭФ (рис.26). Что указывает на перспективность данного метода осаждения фотокатализаторов.

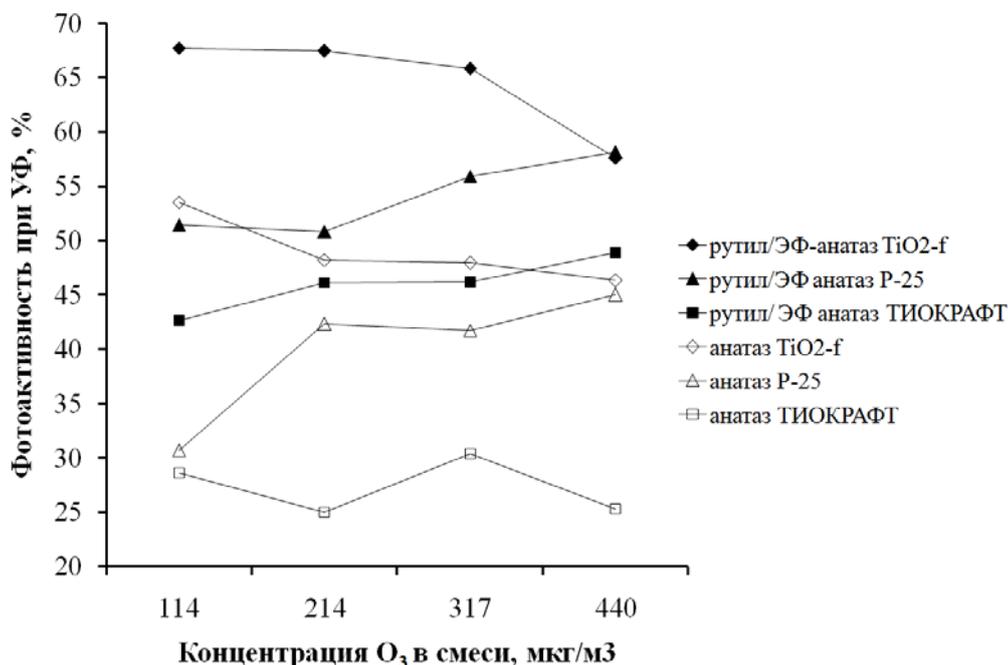


Рисунок 26 – Фотокаталитическая активность модифицированных ЭФ осаждением порошков коммерческого анатаза.

ВЫВОДЫ

1) Показано, что кинетика окисления титана описывается экспоненциальной зависимостью, являющейся суперпозицией множества параболических зависимостей, отвечающих элементарным актам образования слоёв рутила.

2) Доказано, что образующийся рутил имеет слоистую пористую структуру. Диффузия газов через компактный оксид происходит в молекулярном виде и подчиняется кнудсеновскому механизму. Установлены оптимальные условия формирования рутила с максимальной и минимальной газовой проницаемостью.

3) Впервые предложен и реализован способ модификации поверхности компактной керамики из рутила, полученного на основе подхода окислительного конструирования, фотокаталитически активными фазами анатаза и брукита посредством двухстадийной гидротермальной обработки;

4) Исследована динамика образования фазы титаната натрия на поверхности рутила на первой стадии гидротермальной обработки. Для второй стадии обработки определены время и условия, необходимые для перехода H^+ -формы титаната натрия в фазы анатаза и брукита; установлено, что оптимальные фотокаталитические характеристики достигаются в процессе двухстадийной гидротермальной обработки в течение 40 - 48 часов и 48 часов, соответственно.

5) Гидротермальной обработкой поверхности рутила получены фотокаталитически активные керамические изделия. Для волокнистых рутильных блоков фотокаталитическая активность достигает 78%, в то время как соответствующие показатели для лучших коммерческих доступных образцов не превышают 50%.

6) Показана возможность электрофоретического нанесения фотокаталитически активных пленок анатаза с хорошей адгезией к поверхности металлокерамических пластин титан/рутил, при этом фотоактивность данных пленок в реакции разложения O_3 оказалась выше собственных показателей фотоактивности коммерческих порошков на 15-20%.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых изданиях:

1) Ковалев И.А., Воробьев А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Определение газовой проницаемости рутила, полученного окислительным конструированием. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012, т.78, №3, с. 44-46.

2) Ковалев И.А., Воробьев А.В., Чернявский А.С., Нечаев А.Н., Солнцев К.А. Изучение газовой проницаемости рутильной керамики, полученной окислительным конструированием. Перспективные материалы, 2013, №3, с. 47-50.

3) Солнцев К.А., Шашкеев К.А., Виноградов Д.Н., Ковалев И.А., Чернявский А.С. Высокотемпературное окисление титана в процессах окислительного конструирования // Перспективные материалы. Юбилейный сборник 75 лет ИМЕТ РАН. М: Интерконтакт Наука, 2013г, с.703 .

4) Ковалев И.А., Зуфман В.Ю., Шевцов С.В., Огарков А.И., Шашкеев К.А., Овсянников Н.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А.. Микроструктура рутильной керамики, полученной с применением подхода окислительного конструирования. Перспективные материалы, 2015, №6, с.57-65.

5) Ковалев И.А., Тарасов А.Б., Шокодько А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Способ получения фотокаталитического диоксида титана модификации анатаз и брукит на поверхности керамического изделия из рутила, полученного окислительным конструированием. Заявка на ПАТЕНТ № 2017148809 от 20.12.2017г.