

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 532.135

БЕСТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
МЕЗОПОРИСТОГО ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ

© 2019 г. К. В. Иванов<sup>1</sup>, \*, О. В. Алексеева<sup>1</sup>, А. С. Краев<sup>1</sup>, А. В. Агафонов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова  
Российской академии наук, Академическая ул., 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: ivk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 24.10.2017 г.

После доработки 16.01.2019 г.

Принята к публикации 07.02.2019 г.

Бестемплатным синтезом, включающим золь–гель процесс и соосаждение, был получен рентгеноаморфный порошок. Показано, что формирование мезопористого титаната кальция происходит при прокаливании порошка до 800°C. Структура и морфология термически обработанных при температурах 200, 400, 600 и 800°C образцов были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии. На основании данных низкотемпературной адсорбции–десорбции паров азота и лазерного дифракционного анализа установлено, что полученный материал – порошок титаната кальция – имеет высокоразвитую поверхность более 100 м<sup>2</sup>/г со средним размером частиц порошка от 99 до 290 нм и значительный объем пор.

DOI: 10.1134/S0044185619040065

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды со структурой перовскита в настоящее время находят широкое применение в различных областях: от функциональных элементов электроники и спинтроники до твердотельных оксидных топливных элементов и медицины.

Из всего многообразия перовскитов можно выделить титанат кальция (CaTiO<sub>3</sub>), имеющий уникальные фотохимические свойства, химическую стабильность и совместимость с биологическими тканями, что позволяет использовать его в качестве материала для изготовления имплантов.

Для формирования высококачественных биологически совместимых покрытий наибольшие перспективы имеет мезопористый титанат кальция [1–3].

В последние годы в литературных источниках появилось большое количество публикаций, посвященных синтезу и свойствам мезопористого титаната кальция [4–6]. В основе опубликованных методов синтеза мезопористого титаната кальция лежит темплатный метод. В качестве темплатов для получения мезоструктурированного предшественника титаната кальция используются поверхностно-активные вещества и полимеры. Однако, описанные подходы и приемы связаны с многоступенчатым синтезом и высоко-

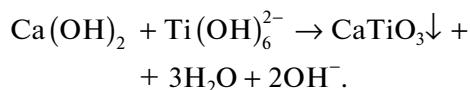
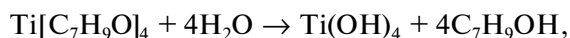
температурной обработкой продуктов, выделенных из растворов, для удаления темплата и получения фазы титаната кальция и не позволяют получить мезопористые структуры CaTiO<sub>3</sub>, удовлетворяющие критериям его применения в качестве биоимпланта [7–12]. Поэтому разработка новых высокоэффективных путей получения мезопористых порошков титанатов кальция, изучение процессов эволюции структуры данных материалов при различных температурах, а также исследование их физико-химических свойств является актуальной задачей.

Цель работы заключалась в получении мезопористого порошка титаната кальция методом бестемплатного синтеза и исследовании влияния температурной обработки на его структуру, морфологию и физико-химические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанат кальция был синтезирован комбинированным методом, включающим золь–гель процесс и соосаждение. 2.5 г Ca(OH)<sub>2</sub> растворяли в 25% водном растворе аммиака. В полученный раствор по каплям добавляли тетрабутилат титана Ti[C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O]<sub>4</sub> в количестве 11.49 г при интенсивном перемешивании. В результате образовывался

рыхлый белый осадок. Формирование осадка может быть обусловлено следующими процессами:



Отцентрифугированный осадок многократно промывали водой до постоянства pH с целью удаления гидроксида аммония и бутилового спирта. Отмытый осадок высушивали до постоянной массы при 100°C и отжигали при температурах 200, 400, 600 и 800°C.

Образцы термически обработанных порошков были исследованы с помощью ряда физико-химических методов исследования. Морфология порошков была проанализирована методом электронной сканирующей микроскопии (микроскоп VEGA3 SBH TESCAN) при напряжении 5.0 кВ. Размер частиц был установлен с помощью лазерного дифракционного анализатора "Zetasizer Nano ZS" (Malvern Instruments) в диапазоне от 0.3 нм до 10 мкм. Для исследования распределения частиц по размерам порошки предварительно обрабатывали в ультразвуковой ванне в среде изопропилового спирта в течение 1 ч с целью разрушения агломератов. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной (77 К) адсорбции и десорбции паров азота на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Площадь поверхности вычисляли по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции. Общий объем пор композита, распределение пор по размерам рассчитаны с применением модели ВЖН. Рентгеноструктурный анализ синтезированных порошков был выполнен на дифрактометре (ДРОН-2) с источником излучения  $\text{CuK}\alpha$  и напряжением 40 кВ. Термический анализ синтезированного порошка был проведен на NETZSCH STA 409 C/CD. ИК-спектры порошков синтезированных соединений в виде таблеток с KBr регистрировали на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 80v.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термический анализ полученного материала (рис. 1а) с учетом масс-спектрометрического анализа отходящих газов (рис. 1б) позволил детально рассмотреть тепловые процессы, протекающие при его термодеструкции. На термограмме образца синтезированного материала рис. 1а можно выделить 3 участка. Первый участок находится в интервале температур от 25–250°C. На этом участке наблюдается удаление адсорбированных молекул воды и  $\text{CO}$ . Убыль массы составила 10%. Второй участок 250–500°C сопровождается уда-

лением  $\text{CO}$ , а также гидратной воды. Убыль массы при этом составляет около 6%. В интервале температур 500–800°C термические процессы сопровождаются потерей массы, связанной с появлением в газовой фазе молекул  $\text{CO}_2$ .

Данные РФА хорошо согласуются с результатами термического анализа и позволяют идентифицировать ряд эффектов на кривых ТГ/ДТГ/ДСК. На рис. 2 представлены рентгенограммы, характеризующие термическую эволюцию фазового состава синтезированного материала в результате нагрева в течение часа при температурах 100, 200, 400, 600 и 800°C. Результаты РФА показывают, что в интервале температур 100–400°C материал представляет собой рентгеноаморфную фазу, это связано с тем, что материал образован ультрадисперсными гидратными формами. Присутствующие на данном фоне рефлексы  $2\theta = 28.28^\circ, 34.59^\circ$ , присущи карбонату кальция. Дифрактограмма материала, прокаленного при 600°C, содержит рефлексы в области углов  $2\theta = 23.77^\circ, 34.49^\circ, 47.54^\circ, 59.45^\circ, 69.53^\circ$ , относящиеся к фазе титаната кальция в орторомбической сингонии. При этом на дифрактограмме сохраняются рефлексы от следов карбоната кальция. С ростом температурной обработки до 800°C рефлексы от примеси  $\text{CaCO}_3$  пропадают. Происходит процесс декарбонизации, сопровождающийся спеканием оксидов кальция и титана.

ИК-спектры, характеризующие термическую эволюцию порошка полученного материала в интервале температур 100–800°C приведены на рис. 3. Для ИК-спектров характерны полосы с максимумами поглощения в области: 4500–3500  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие  $\text{OH}^-$  группам, 1456  $\text{см}^{-1}$  – колебаниям  $\text{CO}_3^{2-}$ , характерным для карбонатных включений. Наличие размытого пика при 569  $\text{см}^{-1}$  относится к связи  $\text{Ca-Ti-O}$ . Как следует из ИК-спектров, следы карбоната присутствуют в титанате кальция после часового отжига при 800°C. Появление полосы поглощения при 1456  $\text{см}^{-1}$ , характеризующей колебание  $\text{C-O}$  в отожженном материале при 800°C, вероятно, обусловлено адсорбированным на порошке  $\text{CO}_2$  из воздуха.

На рис. 4 представлены микрофотографии порошков, полученные при разрешении 2 и 20 мкм и напряженности поля 5 кВ. Показано, что порошки синтезированного материала, термически обработанные при 100 и 800°C, представляют полидисперсные частицы в виде агломератов микрометрического размера от 1 до 30 мкм.

На рис. 5 представлены результаты распределения частиц по размерам порошков, термически обработанных при температурах от 100 до 800°C. С ростом температуры обжига средний размер частиц увеличился от 99 до 290 нм, что связано с их

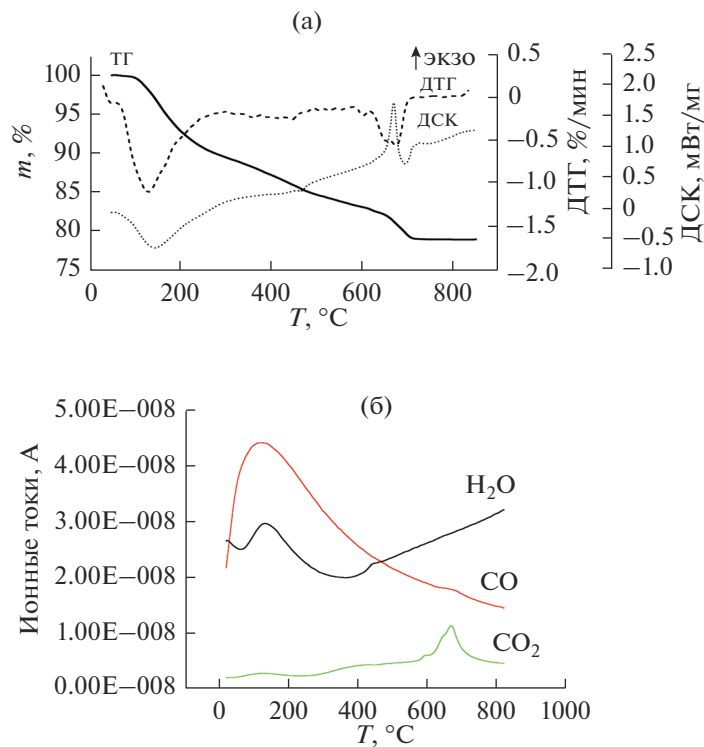


Рис. 1. (а) ТГ/ДТГ/ДСК синтезированного материала. (б) Масс-спектры паровой фазы при нагреве синтезированного материала.

спеканием, образованием агломератов, формированием кристаллической фазы.

Характеристики пористости и удельной поверхности порошков были получены по результатам адсорбции и десорбции паров азота при 77 К. На рис. 6 в качестве примера приведены изотермы адсорбции азота на образцах, прокаленных при 100 и 800°C.

Изотермы адсорбции-десорбции азота по классификации IUPAC относятся к IV типу.

На основании изотерм сорбции и десорбции были определены общая удельная поверхность и диаметр пор порошка (табл. 1).

Как видно из табл. 1, полученные комбинацией золь-гель метода и соосаждения и высушен-

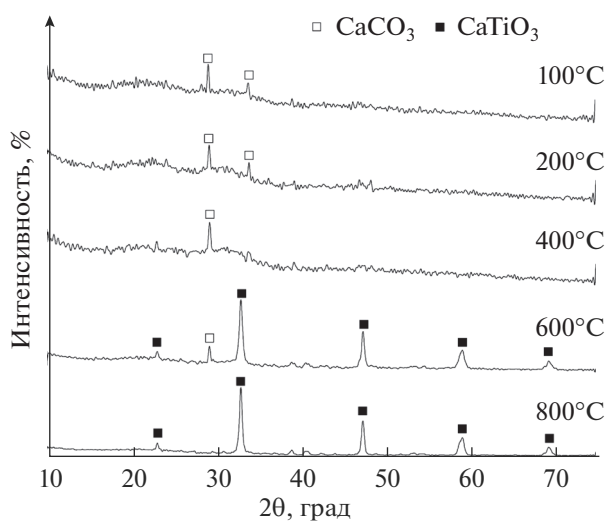


Рис. 2. РФА термически обработанных порошков синтезированного материала.

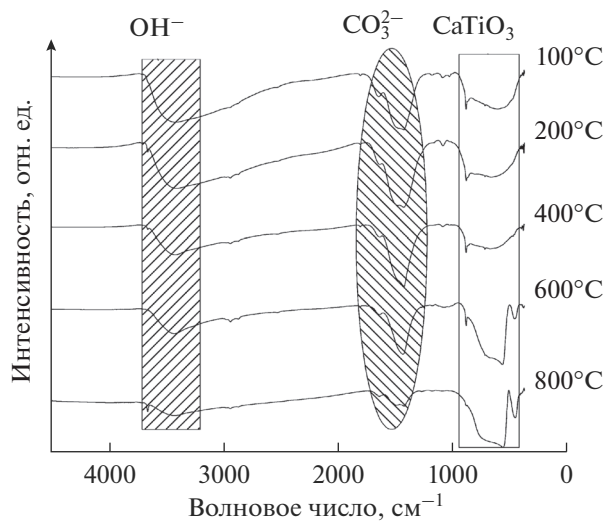


Рис. 3. ИК-спектры термически обработанного синтезированного порошка.

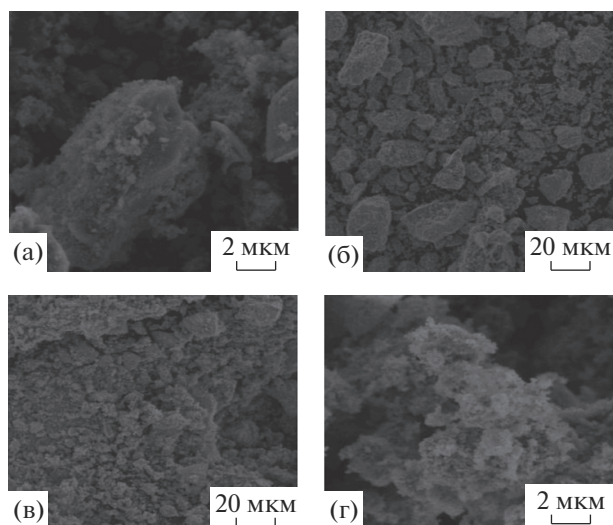


Рис. 4. (а) Снимки СЭМ порошка при 100°C. (б) Снимки СЭМ порошка, прокаленного при 800°C.

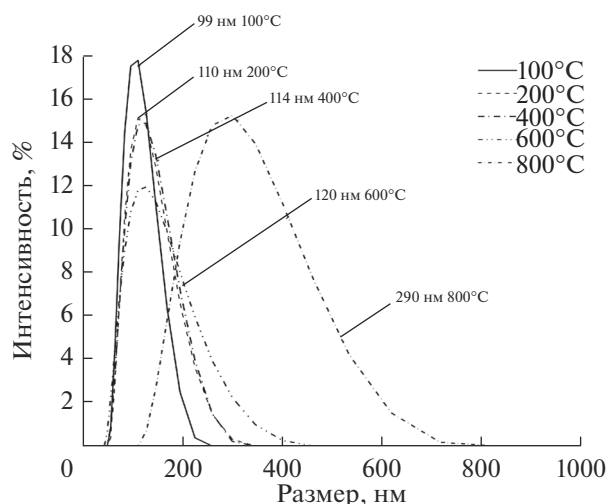


Рис. 5. Распределение размеров частиц порошков, отожженных при различных температурах.

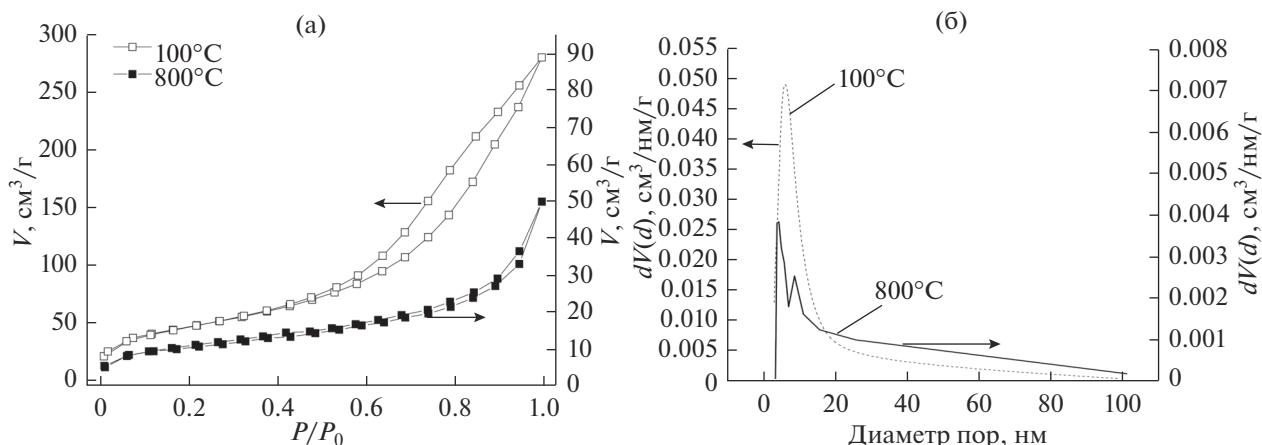


Рис. 6. Сорбционные характеристики на образцах при 100 и 800°C (а) изотермы сорбции – десорбции азота и (б) диаметр пор.

ные при 100°C порошки, имеют площадь поверхности 166 м<sup>2</sup>/г. Следует отметить, что площадь поверхности мезопористого титаната кальция, синтезированного авторами работ [4, 5], не превышает 60 м<sup>2</sup>/г. С ростом температуры отжига до

Таблица 1. Адсорбционные характеристики порошков

	100°C	200°C	400°C	600°C	800°C
$S$ (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	166	140	129	117	35
$D_{\text{пор}}$ , нм (ВН)	6	6	7	24	3
$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г (ВН)	0.44	0.39	0.36	0.30	0.07

600°C площадь поверхности и суммарный объем пор закономерно снижаются. Это сопровождается тепловыми эффектами на кривой термического анализа и может быть связано с разложением карбонатных включений, и синтезом титаната кальция. Дальнейший рост температуры отжига до 800°C приводит также к уменьшению площади поверхности порошка до 35 м<sup>2</sup>/г, резкому снижению объема и диаметра пор, что обусловлено процессом спекания.

Таким образом, в соответствии с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота исследуемый порошок титаната кальция можно отнести к материалу с мезопористой структурой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование комбинированного метода, совмещающего (золь–гель процесс и соосаждение в щелочной среде гидролиза тетрапропилата титана с взаимодействием с гидроксидом кальция) приводит к получению рентгеноаморфного осадка, содержащего гидратированные наночастицы титаната кальция. Термический отжиг полученного образца при температуре до 800°C позволяет получить материал в виде порошка с высокоразвитой поверхностью более 100 м<sup>2</sup>/г и мезопористой структурой со значительным объемом пор. Полученный мезопористый CaTiO<sub>3</sub> может быть использован в качестве материала для изготовления биоимплантов и носителя каталитически активной фазы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Holliday S., Stanishevsky A.* // *Surface & Coatings Technology*. 2004. V. 188–189. P. 741–744.
2. *Dubey A.K., Tripathi G., Basu B.* // *J. Biomedical materials Research B: Applied Biomaterials*. 2010. V. 95B. № 2. P. 320–329.
3. *Figueiredo A.T., Longo V.M., Lazaro S., Mastelaro V.R., Vicente F.S., Hernandez A.C., Li M.S., Varela J.A., Longo E.* // *J. Lumin.* 2007. V. 126. P. 403–407.
4. *Yahya N.Y., Ngadi N., Jusoh M., Halim N.A.A.* // *Energy Conversion and Management*. 2016. V. 129. P. 275–283.
5. *Cesconeto F.R., Borlaf M., Nieto M.I., Oliveira A.P.N., Moreno R.* // *Ceramics International*. 2017. doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.173
6. *Li Z.J., Zhang Y.J., Zhang H.W., Fu H.X.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. V. 176. P. 48–54.
7. *Kay H.F., Bailey P.C.* // *J. Acta Cryst.* 1957. V. 10. P. 219–226.
8. *Zhang X., Zhang J., Ren X., Wang X.J.* // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 393–398.
9. *Lee S.J., Kim Y.C., Hwang J.H.* // *J. Ceram. Process Res.* 2004. V. 5. P. 223–226.
10. *Kutty T.R.N., Vivekanandan R., Murugaraj P.* // *J. Mater Chem. Phys.* 1988. V. 19. P. 533–546.
11. *Cavalcante L.S., Marques V.S., Sczancoski J.C., Escote M.T., Joya M.R., Varela J. et al.* // *J. Chem. Eng.* 2008. V. 143. P. 299–307.
12. *Moreira M.L., Paris E.C., Nascimento G.S., Longo V.M., Sambrano J.R., Mastelaro V.R. et al.* // *Acta Mater.* 2009. V. 57. P. 5174–5185.