

**Эволюция структурно-морфологических превращений
порошковых частиц диоксида титана при химическом
газофазном осаждении (CVD)
в интервале $T = 350—900$ °C**

П. М. Силенко, Д. И. Андрущенко, А.Н. Шлапак,
Ю. М. Солонин, Г. С. Олейник, А. В. Котко, Т. И. Томила

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: psylenko@ukr.net

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что формирование порошкового продукта TiO_2 в интервале $T = 350—900$ °C проходит в результате развития следующей последовательности процессов: образование наноразмерных онионоподобных частиц, самосборка таких частиц в объемные агрегаты сферической формы, гомогенизация субструктуры в агрегатах (коалесценция онионоподобных частиц) и формирование в них зеренной структуры, фазовое превращение анатаз \rightarrow рутил, сопровождающееся разрыхлением агрегатов и возникновением независимых монокристаллических частиц с элементами контактирования между ними. По результатам ИК-исследования сделано заключение, что синтез диоксида титана в исследованных условиях проходит с участием гидратированных форм TiO_2 .

Ключевые слова: диоксид титана, частица, агрегат, анатаз, рутил, превращение.

В настоящее время диоксид титана получают в самых различных формах: порошки, пленки, покрытия, волокна, нанотрубки. Особый интерес представляют нанодисперсные порошки, поскольку они находят самое разнообразное использование в различных областях и особенно в медицине. Данные о многих сферах применения нанодисперсных порошков представлены в обобщениях [1—5]. Проводятся также интенсивные исследования по использованию нанодисперсных порошков TiO_2 в медицине для воздействия на раковые клетки.

Данные о различных методах синтеза указанных форм TiO_2 и многочисленных сферах их применения (и прежде всего нанодисперсных порошков) представлены в обобщениях [1—5]. Однако проблема исследования механизмов формирования нанодисперсных порошков TiO_2 остается актуальной, особенно с точки зрения получения порошков с узким распределением размеров частиц, а также определенного фазового состава. Именно знание механизмов структурных превращений при синтезе TiO_2 позволяет управлять структурным состоянием получаемых продуктов, то есть их кристалломорфологией и размерами элементов структуры, их фазовым составом.

В данной работе представлены первые результаты исследования структурного состояния порошков, полученных в условиях синтеза пленок с использованием в качестве исходной составляющей тетрахлорида

© П. М. Силенко, Д. И. Андрущенко, Ю. М. Солонин, А. Н. Шлапак,
Г. С. Олейник, А. В. Котко, Т. И. Томила, 2017

Условия получения и характеристики основных составляющих порошков

Температура синтеза, °С	Диапазон размеров основных элементов структуры		Типичная микроструктура и МЭГ, номер рисунка	Фазовый состав
	Агрегаты частиц, мкм	Частицы, нм		
300	0,3—0,6	3—5	1 (2, 3)*	Анатаз
450	0,3—0,6	3—5	4 (2, 3)*	Анатаз
600	0,3—0,8	3—10	5	Анатаз + + рутил
750	0,1—0,6	3—20	6	Анатаз + + рутил
900	—	2—50	7, 8	Рутил

*Эти составляющие содержатся в количестве не более 10% (об.).

титана [6]. Исследования проведены методами просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией и ИК-спектроскопии. В первом случае исследования выполнены на приборе ЭМ JEM-100СХ. Фазовый состав пленок определяли по анализу микроэлектроннограмм (МЭГ), а именно по идентификации отражений 101, 004, 200, 105 для анатаза и 110, 101, 111, 210 — для рутила. Известно, что на начальных этапах синтеза TiO_2 могут быть образованы аморфная фаза, μ - и β -фазы TiO_2 [7], однако их идентификация по МЭГ затруднена из-за наложения их отражений с отражениями от основных фаз, а также их уширения вследствие высокой дисперсности порошкового продукта. Результаты электронно-микроскопических исследований приведены в таблице. Диапазон размеров частиц определен при анализе не менее 50—70 частиц на темнопольных изображениях агрегатов.

ИК-спектроскопические исследования проведены на спектрометре ФСМ-1202 в области длин волн 4000—400 cm^{-1} . Для измерений исследуемые образцы тщательно смешивали с порошком KBr в соотношении 1 : 300 мг и полученную смесь прессовали в прозрачные таблетки диаметром 13 мм.

Рассмотрим особенности изменения структуры исследованных образцов по мере повышения температуры.

Синтез при $T = 350$ °С

Основной составляющей продукта синтеза являются поликристаллические агрегаты из онионоподобных элементов структуры (рис. 1). На МЭГ от агрегатов хорошо выявляется кольцевое отражение размером 3,5 нм. Это позволяет заключить, что агрегаты наиболее вероятно составлены диоксидом титана в аморфной форме и кристаллической полиморфной модификации анатаз. Агрегаты имеют форму, близкую к сферической, некоторые из них характеризуются проявлением элементов огранки фрагментами плоских поверхностей. Размеры агрегатов составляют 0,3—0,6 мкм, а зерен в агрегатах — 3—5 нм (рис. 1). Анализ МЭГ позволяет заключить, что агрегаты составлены диоксидом титана в форме анатаза.

В порошке, полученном при указанной температуре, содержится некоторая доля (не более 10% (об.)) структурных составляющих еще двух кристалломорфологических разновидностей. Одна из них — онионоподобные частицы, имеющие форму типа „шапочки”. Размеры отдельных онионов могут достигать 0,1 мкм и больше. Плотный ободок таких частиц имеет микродоменную субструктуру (рис. 2). Вторая разновидность представлена агрегатами частиц, имеющих веероподобную форму. Они составлены нанодисперсными частицами размером 3—5 нм, причем на их основе формируются в агрегате отдельные фрагменты анизометричной формы (рис. 3). Из анализа МЭГ можно заключить, что частицы обоих типов являются двухфазными (анатаз + рутил) (рис. 2, б, 3, б).

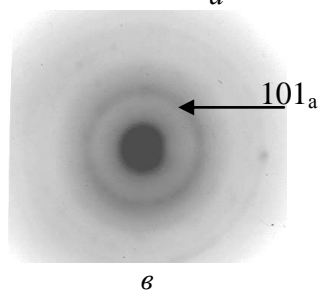
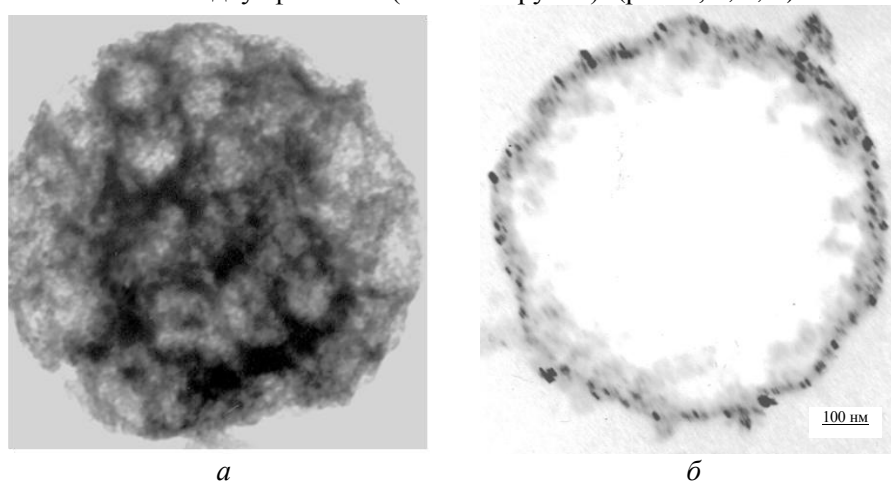


Рис. 1. Типичная микроструктура агрегатов частиц TiO_2 , полученного при $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$: электронно-микроскопические изображения — светло- (а) и темнопольное (б) в отмеченном на МЭГ кольце и МЭГ от агрегата (в).

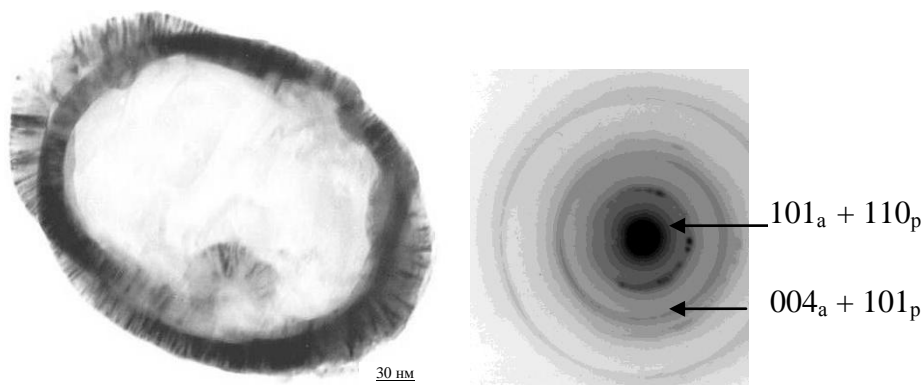
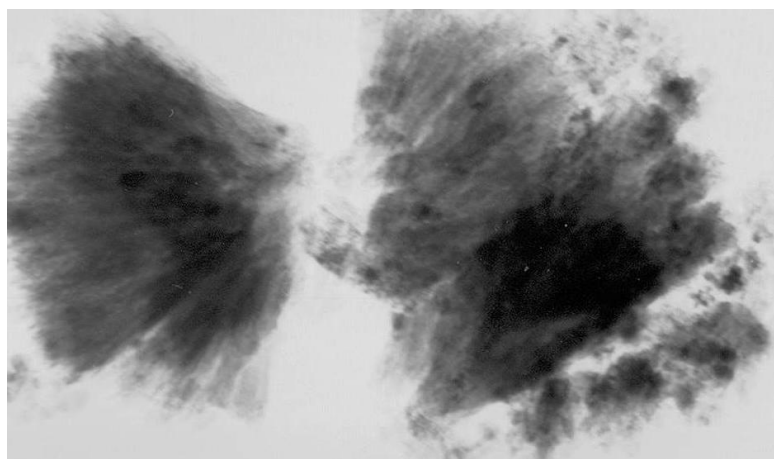
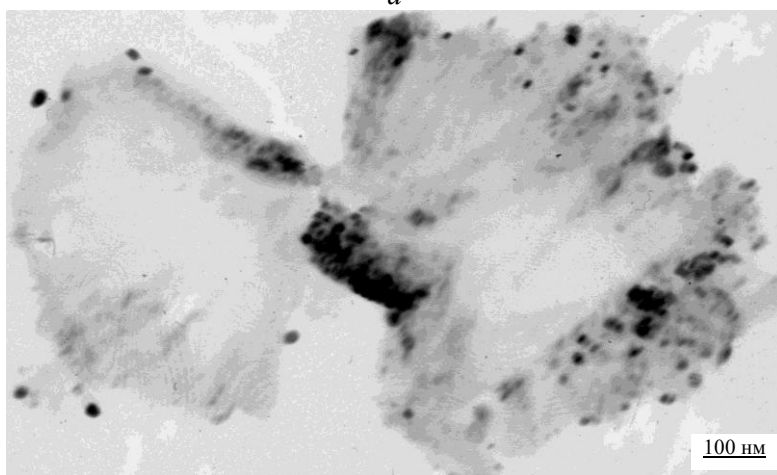


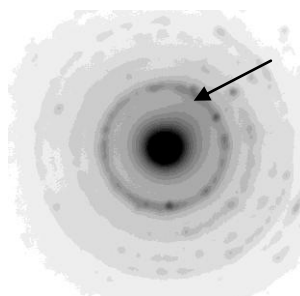
Рис. 2. Типичное электронно-микроскопическое изображение онионоподобной частицы и МЭГ.



a



б



в

Рис. 3. Типичные электронно-микроскопические изображения веероподобных агрегатов частиц: светлопольное обычное (*a*) и инвертированное темнопольное в фрагменте первого кольца (на МЭГ отмечено стрелкой) (*б*), МЭГ (*в*).

Синтез при 450 °С

Основной составляющей порошка являются агрегаты частиц в форме сфер (диапазон размеров 0,3—0,6 мкм). Субструктура агрегатов свидетельствует о том, что они составлены онионоподобными элементами размерами до 50 нм, которые, в свою очередь, состоят из нанодисперсных (3—5 нм) зерен (рис. 4). Первое кольцевое отражение на МЭГ (рис. 2, *в*) соответствует $d \approx 0,346—0,348$ нм, что меньше характерного для первого отражения диоксида титана в форме анатаза ($d_{101} = 0,351$ нм). В порошке содержатся также рассмотренные уже две разновидности структурных

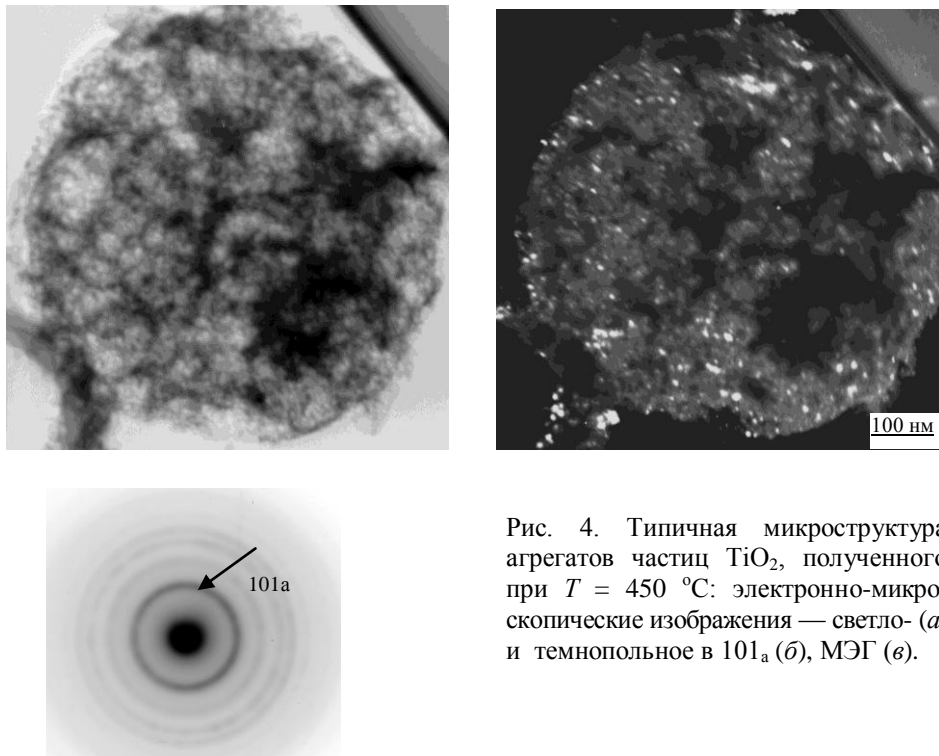


Рис. 4. Типичная микроструктура агрегатов частиц TiO_2 , полученного при $T = 450^\circ\text{C}$: электронно-микроскопические изображения — светло- (а) и темнопольное в 101_a (б), МЭГ (в).

составляющих, характерные для порошка, синтезированного при $T = 300^\circ\text{C}$ (рис. 2, 3).

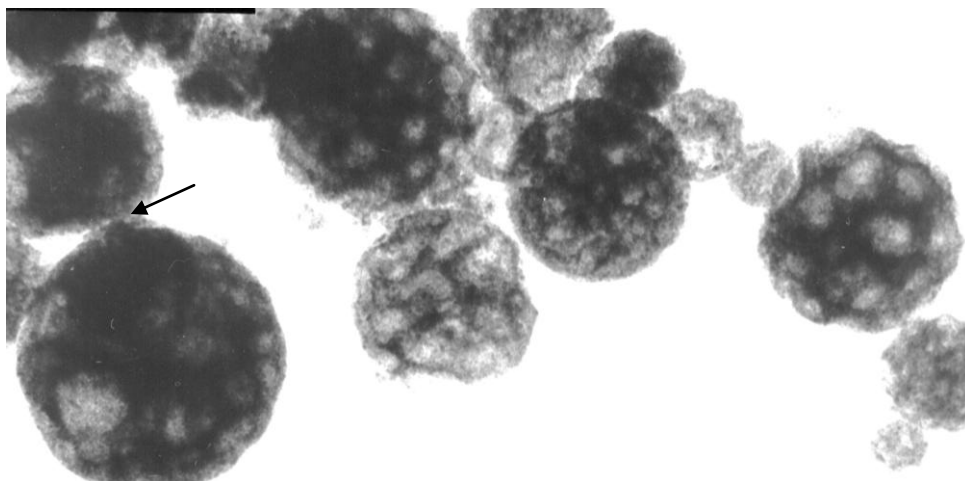
Синтез при 600°C

Основной составляющей образца являются индивидуальные шаровидные агрегаты и их сростки (рис. 5, а). Диапазон размеров агрегатов — $0,1\text{--}0,6$ мкм. Между агрегатами хорошо выявляются мостики срастания (рис. 5, а, б), что свидетельствует об их укрупнении в результате коалесценции. Субструктура на светлопольных изображениях агрегатов указывает на то, что они составлены онионоподобными элементами структуры. Из анализа МЭГ от агрегатов (рис. 5, в) следует, что они составлены смесью полиморфных модификаций (анатаз + рутил). Темнопольные изображения агрегатов частиц в дужке суммарного отражения ($101_a + 110_p$) позволяют заключить, что агрегаты состоят из нанодисперсных зерен (основной диапазон их размеров $3\text{--}10$ нм (рис. 5, в)).

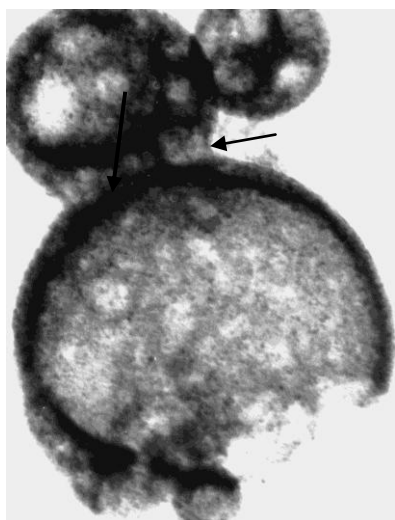
Синтез при 750°C

Образец составлен плотными сростками агрегатов. Основной диапазон размеров агрегатов — $0,3\text{--}0,8$ мкм. Особенности таких агрегатов (по сравнению с содержащимися в образцах, полученных при $300\text{--}600^\circ\text{C}$) (рис. 4, а, 5, а, б) являются разрыхленность приповерхностных слоев, высокоплотные образования на их основе (особенно в поверхностях срастания), а также слабое выражение субструктуры, обусловленной наличием онионоподобных составляющих (рис. 6, в). Из анализа МЭГ от агрегатов (рис. 6, в) можно заключить, что они составлены смесью фаз (анатаз + рутил), причем зернами различных размеров. Последнее под-

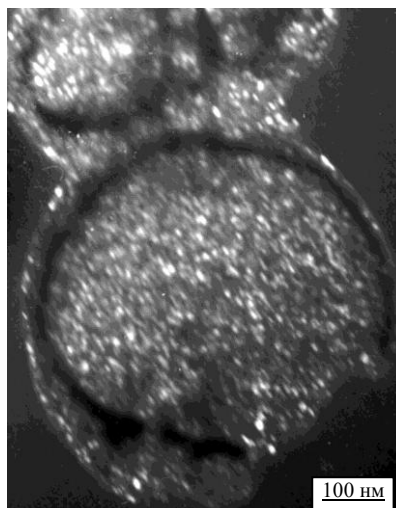
тверждается также тем, что на типичной МЭГ первое кольцевое отражение является сплошным с содержащимися на нем хорошо выраженными точечными отражениями. На темнопольных изображениях агрегатов (в фрагменте первого кольца на МЭГ) видно, что агрегаты состоят из зерен размерами 5—20 нм (рис. 6, б, в). Причем наиболее крупные зерна расположены в приповерхностных зонах образцов (рис. 6, в). Такие зерна имеют элементы фасетирования, то есть плоские поверхности огранки, что свидетельствует об их укрупнении в условиях свободного роста.



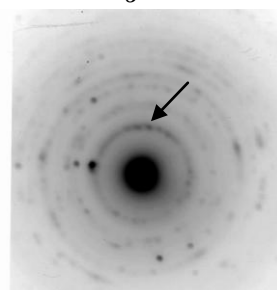
a



б



в



г

Рис. 5. Типичная микроструктура агрегатов частиц TiO_2 , полученного при $T = 600^\circ\text{C}$; электронно-микроскопические изображения (*a* — общий вид, светло- (*б*) и темнопольное (*в*) в суммарном рефлексе ($101_a + 110_p$) от сростка трех агрегатов (стрелкой указаны мостики срастания между агрегатами), МЭГ от сростка (*г*).

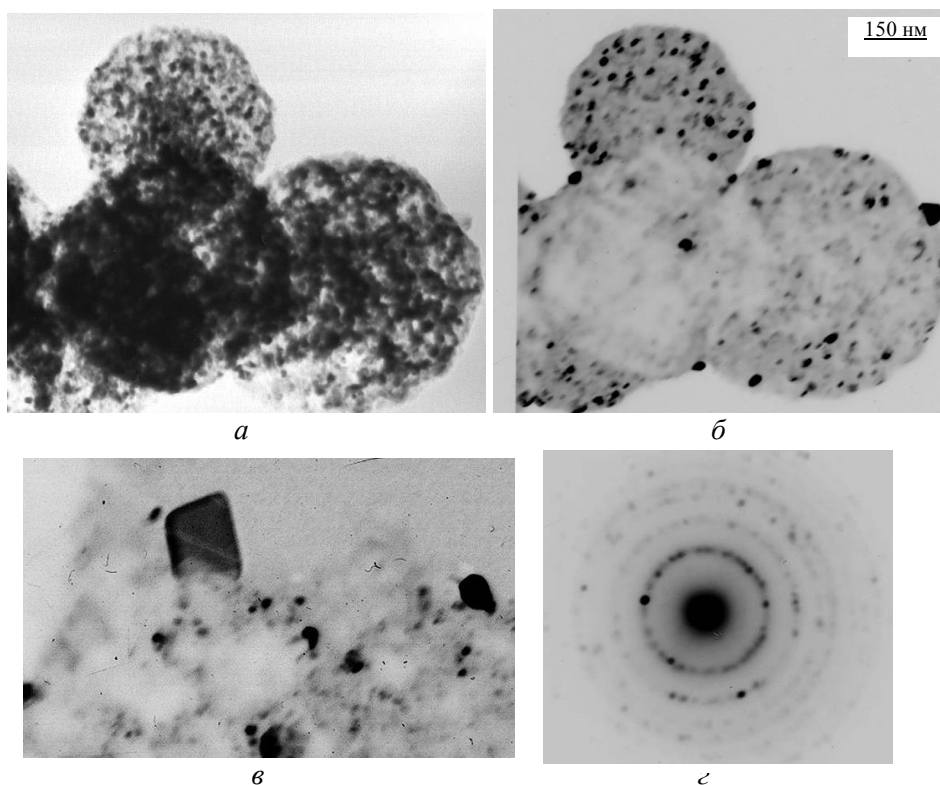
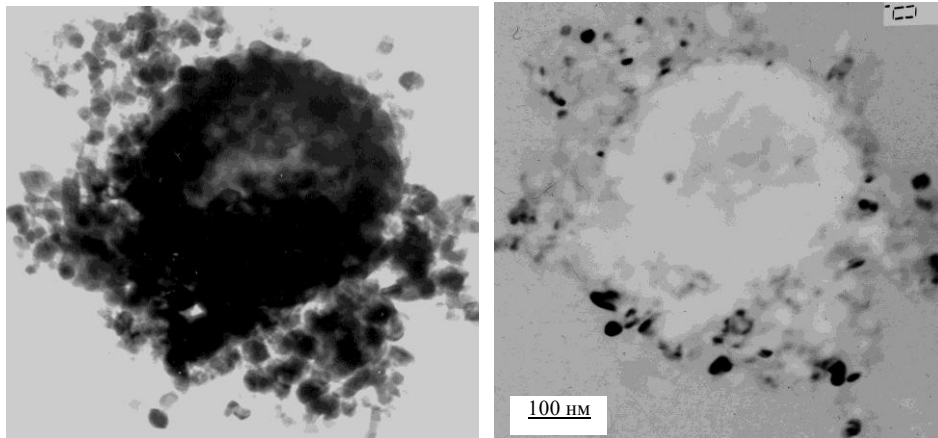


Рис. 6. Типичная микроструктура агрегатов частиц TiO_2 , полученного при $T = 750^\circ\text{C}$; электронно-микроскопические изображения сростка трех агрегатов: светло- (*a*) и темнопольное в фрагменте суммарного кольца $101_a + 110_p$ (*b* — общий вид, *в* — увеличенный фрагмент), МЭГ от сростка (*г*).

Синтез при 900°C

Образец составлен двумя типами агрегатов: 1) монолитные сростки в оторочке рыхлых сростков частиц (рис. 7, *a*) и 2) рыхлые образования на основе частиц с локальными сопряжениями (рис. 8). Основной диапазон размеров частиц в сростках обоих типов — 2—50 нм. В первом типе агрегатов частицы фасетированы только в приповерхностных слоях сростков, во втором — практически все частицы являются фасетированными. В рыхлых сростках имеются также отдельные частицы размерами 100 нм и больше. Такие частицы имеют обычно призматическую форму, при этом в них содержатся пакеты плоских дефектов, которые параллельны удлиненной плоскости огранки призмы (рис. 8, *a*). Единичные плоские дефекты содержатся и в более мелких фасетированных зернах (рис. 8, *б*).

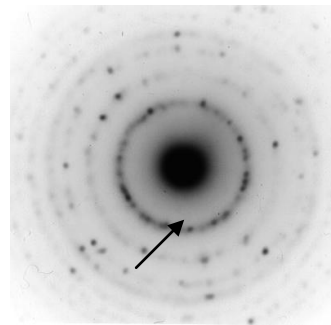
Из анализа МЭГ указанных агрегатов следует, что агрегаты первого типа являются двухфазными (рис. 7, *в*), второго — монофазными, в состав которых входит рутил (рис. 8, *в*). Однако выявление в некоторой доле частиц агрегатов второго типа плоских дефектов свидетельствует о присутствии анатаза, для которого характерно двойникование. Эти данные указывают на то, что в условиях синтеза имеет место развитие фазового перехода анатаз → рутил. Известно [8], что фазовое превращение анатаз → рутил осуществляется с участием двойникования в анатазе.



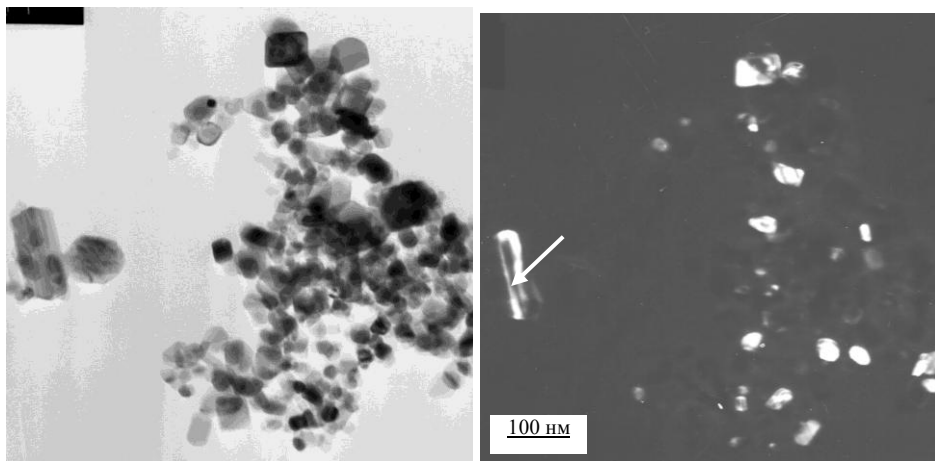
a

б

Рис. 7. Типичная микроструктура агрегата частиц TiO_2 с разрыхленной оболочкой, полученного при $T = 900$ °С: электронно-микроскопические изображения — светло- (*a*) и темнопольное (*б*), МЭГ (*в*).



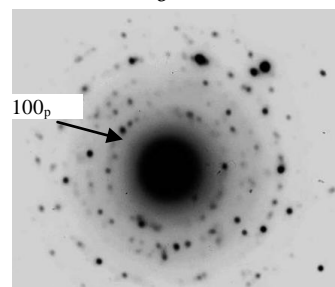
110_a *в*



a

б

Рис. 8. Электронно-микроскопические изображения группы частиц TiO_2 с локальными контактами между ними (синтез при 900 °С): светло- (*a*) и темнопольное (*б*) в 100_p (*в*); стрелками указаны кристаллы с плоскими дефектами.



в

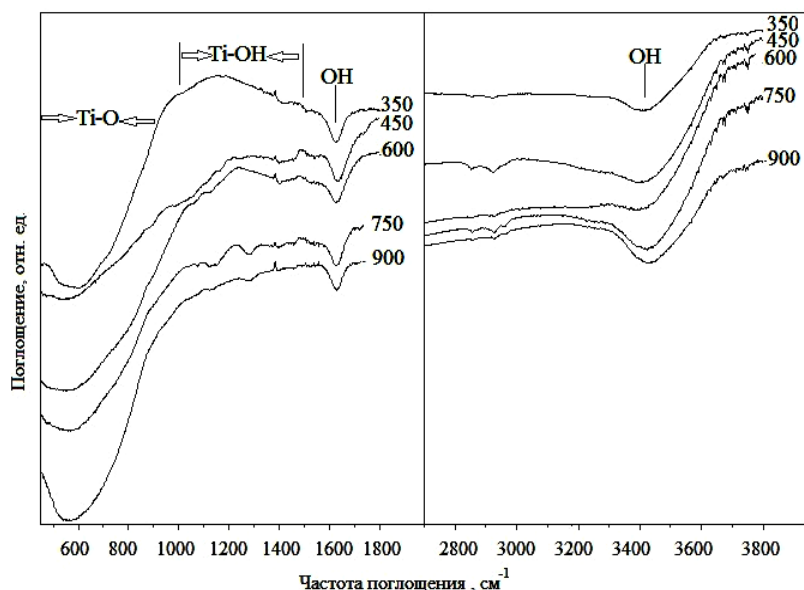


Рис. 9. ИК-спектры образцов TiO_2 , синтезированного в интервале $T = 300\text{—}900\text{ }^\circ\text{C}$.

Анализ полученных ИК-спектров показал (рис. 9), что для всех исследованных образцов характерно присутствие полос поглощения, которые можно отнести к валентным колебаниям Ti—O в области частот $\nu \sim 1000\text{—}450\text{ см}^{-1}$ и к деформационным Ti—OH в диапазоне $\nu \sim 1500\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ [9]. Проявления полос поглощения в областях $\nu \sim 3600\text{—}3300\text{ см}^{-1}$ и $\nu \sim 1670\text{—}1550\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о валентных и деформационных OH колебаниях соответственно, которые участвуют в водородной связи. С ростом температуры синтеза наблюдается уменьшение полос поглощения и их интенсивности в диапазоне $\nu \sim 1500\text{—}1000\text{ см}^{-1}$. Так, для TiO_2 , полученного при $T \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$, характерно уширение ИК-спектра, которое вызвано разупорядочением в исследуемой системе и искажением титанокислородного октаэдра в структуре. С повышением температуры синтеза до $900\text{ }^\circ\text{C}$ происходит сужение области проявления пика поглощения, отнесенного к валентным колебаниям Ti—O на $\Delta\nu \sim 40\text{ см}^{-1}$, что указывает на упорядочение структуры. По данным работы [10], полосы поглощения для порошков TiO_2 в области $\nu \sim 1600\text{—}1380\text{ см}^{-1}$ могут быть обусловлены наличием адсорбированной воды.

Результаты анализа ИК-спектров могут быть основанием для заключения, что синтез исследованного в данной работе TiO_2 сопровождается формированием гидратированных модификаций диоксида титана. По данным работы [2], это могут быть гидратированные и оксигидратированные формы составов $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_y(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_n$ соответственно. Их превращение до диоксида титана в форме анатаза может проходить по следующим реакциям: $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiO}_2(\text{OH})_x$ при $300\text{—}388\text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{TiO}_2(\text{OH})_x \longrightarrow \text{TiO}_2$ при $388\text{—}600\text{ }^\circ\text{C}$.

Сопоставление полученных в данной работе ИК-спектров и представленных в работе [10] позволяет заключить, что наблюдаемые нами сферы TiO_2 являются заполненными.

На приведенных электронно-микроскопических снимках видно, что температура синтеза диоксида титана оказывает влияние на кристаллогеометрию, размеры элементов структуры, субструктуры агрегатов частиц и монокристаллических частиц, фазовый состав. Это можно объяснить последовательным развитием при синтезе следующих структурных превращений.

1. На начальной стадии синтеза ($T = 350\text{—}450\text{ }^{\circ}\text{C}$) имеет место образование элементов структуры в форме онионоподобных частиц, имеющих строение типа ядро—оболочка. Отметим, что в работе [11] подобные наноразмерные элементы выявлены на начальной стадии синтеза пленок TiO_2 . Наблюдаемые нами крупные (0,1 мкм) элементы такой морфологии (см. рис. 2), наиболее вероятно, были образованы из-за неоднородности условий синтеза. Анализ МЭГ от агрегатов на основе нанодисперсных частиц такой кристалломорфологии позволяет предположить, что агрегаты имеют композиционный состав. Наряду с нанодисперсным кристаллическим анатазом они могут также содержать аморфную составляющую и другие титансодержащие фазы. Как уже было отмечено, это могут быть, например, β - и μ - TiO_2 , оксиды титана с отношением Ti/O , отличающимся от типичного для TiO_2 , а также гидратные формы оксида титана [7]. Подтверждением присутствия последних могут быть приведенные ранее данные исследований методом ИК-спектроскопии, а также данные о формировании при $T = 350\text{—}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ агрегатов веерообразной формы, имеющих в составе рутил (см. рис. 3). Известно получение таких агрегатов в условиях высокой концентрации влаги. Причем их образование возможно как при $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ [12], так и при комнатной температуре [13].

На этой стадии синтеза проходит также самосборка онионоподобных наночастиц с образованием агрегатов в форме сфер. В таких агрегатах имеет место коалесценция онионоподобных частиц и осуществляется кристаллизация TiO_2 , причем вначале в приповерхностных зонах (оболочках) агрегатов (см. рис. 1), а затем (по мере повышения температуры синтеза) охватывает весь объем (см. рис. 4, 5). Таким образом, агрегаты приобретают трехуровневую субструктуру: агрегат \rightarrow онион \rightarrow монокристаллическая наночастица.

2. Синтез при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопровождается укрупнением сферических агрегатов за счет их коалесценции (размеры агрегатов достигают 0,8 мкм). Между такими агрегатами хорошо выявляются мостики срастания, как это характерно для начальной стадии спекания порошковых материалов, в том числе и свободно насыпанных порошков.

3. В условиях синтеза при $T = 600\text{—}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ наряду с укрупнением агрегатов проходит целый ряд превращений в них, а именно:

а) перестройка субструктуры, приводящая к исчезновению оболочечной субструктуры в онионоподобных элементах, то есть их объединения в результате коалесценции;

б) уплотнение агрегатов (в наибольшей мере это типично для TiO_2 , синтезированного при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 5);

в) фасетирование зерен, находящихся в приповерхностных слоях агрегатов;

г) увеличение размеров частиц (таблица);

д) разрыхление приповерхностных зон в агрегатах при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Рассмотрим природу укрупнения частиц диоксида титана по мере повышения температуры. Поскольку диоксид титана является веществом ковалентного типа, то диффузионная подвижность в нем при столь низких температурах синтеза, при которых проходит укрупнение (750—900 °С), весьма незначительна. Таким образом, выявленный рост частиц в агрегатах может служить одним из подтверждений, что исходные онионоподобные частицы имеют композиционный состав. Укрупнение частиц в этом случае может проходить в результате осаждения слоев TiO_2 , образующегося при разложении его гидратных форм. Возможно также активирующее влияние фазового превращения анатаз → рутил на диффузионную подвижность. В работе [14] непосредственно в электронном микроскопе (без нагрева) наблюдали рост частиц TiO_2 , активированный фазовым превращением анатаз → рутил. Это можно объяснить экзотермическим эффектом реакции фазового превращения. По различным оценкам теплота превращения составляет 4—25 кДж/моль.

Структурные превращения, способствующие фасетированию агрегатов и зерен, можно пояснить протеканием процессов поатомной диффузии, контролируемой градиентом поверхностной энергии.

4. Синтез при $T = 900$ °С приводит к формированию разрыхленных агрегатов, которые составлены практически фасетированными зёрнами. Чаще всего такие зёрна имеют форму удлиненных четырехгранных призм. В таких зёрнах выявляется микродоменная субструктура, причем пластинки доменов являются параллельными плоскостям огранки призм. В самых крупных зёрнах образцов, состоящих из рутила, имеются также плоские дефекты типа двойников. Наличие двойников в зёрнах указывает на определяющую роль двойникования в фазовом превращении анатаз → рутил. В работе [8] показано, что такое превращение является сдвиговым и контролируется двойникованием в анатазе. Причем превращение является кристаллоориентированным: $(112)_a \parallel (200)_p$, $[110]_a \parallel [200]_p$ и сопровождается политипообразованием.

Разрыхление агрегатов при 750 °С и их полное разрушение при 900 °С можно объяснить развитием фазового превращения анатаз → рутил. Это обусловлено следующими причинами. При указанном превращении имеет место увеличение плотности образующейся фазы: для анатаза она составляет 3,95, для рутила — 4,23 г/см³, то есть проходит ее уплотнение на ~8%. Наряду с этим изменяется степень анизотропии решетки образующейся конечной фазы (то есть величины отношения c/a , c и a — параметры решетки) из-за значительного изменения параметров решетки: в случае анатаза величина такого отношения составляет 2,5, для рутила — 0,642. Указанные факторы способствуют образованию напряжений в агрегатах, релаксация которых будет осуществляться трещинообразованием, что и приводит к разрыхлению агрегатов.

1. *Исмагилов З. Р.* Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана / [З. Р. Исмагилов, Л. Т. Цикозя, Н. В. Шикина и др.] // *Успехи химии.* — 2009. — **78**, № 9. — С. 942—955.
2. *Тихонов В. А.* Разработка технологии нанодисперсного диоксида титана из растворов тетрахлорида титана: Дис. ... канд. техн. наук. — Пермь : Национальный исследовательский политехнический ун-т, 2016. — 124 с.

3. *Кострикин А. В.* Гидрооксо- и гидроксооксосоединения элементов полгруппы германия и титана: синтез, строение и свойства: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М. : Ун-т им. В. И. Вернадского, 2015. — 20 с.
4. *Тарасов А. Б.* Синтез, структура и функциональные свойства наноструктурированного диоксида титана, полученного гетерогенным гидролизом тетрахлорида титана в аэрозольных системах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Черногоровка : Ин-т пробл. физ. химии, 2016. — 18 с.
5. *Бессуднова Е. В.* Синтез и исследование наноразмерных частиц диоксида титана для применения в катализе и нанотехнологиях: Дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск: Ин-т катализа им. Г. К. Берескова Сибирского отделения РАН, 2014. — 125 с.
6. *Силенко П. М.* Синтез плівок TiO_2 методом газозфазного осадження та їх властивості / [П. М. Силенко, Д. Б. Данько, А. М. Шлапак та ін.] // *Електронна мікроскопія і прочність матеріалів*. — К. : Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України. — 2008. — Вып. 15. — С. 145—152.
7. *Кузмичева Г. М.* Теоретические и экспериментальные основы полиморфизма: (Учебное пособие). — М. : Изд-во МИТХТ им. М. Ломоносова, 2012. — 96 с.
8. *Gouma P. I.* Anatase-to-rutile transformation in titania powders / P. I. Gouma, M. J. Mills // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2001. — **54**, No. 3. — P. 619—622.
9. *Кострикин А. В.* ИК-спектр гидратированного диоксида титана / [А. В. Кострикин, Р. В. Кузнецова, О. В. Косенкова и др.] // *Вопросы современной науки и практики*. — 2007. — **8**, № 2. — С. 181—186.
10. *Kim D. H.* Effect ultrasonic treatment and temperature on nanocrystalline TiO_2 / [D. H. Kim, H. W. Ryu, J. H. Moon, J. Kim] // *J. of Power Sources*. — 2006. — **163**. — P. 196—200.
11. *Zhang G.* Titanium oxide nanoparticles precipitated from Low-temperature aqueous solutions: I. Nucleations, growth, and aggregation / [G. Zhang, K. Roy Biplab, F. A. Lawrence, Ch. Junghyun] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2008. — **91**, No. 12. — P. 3875—3882.
12. *Slunesko Ja.* Morfology and Crystallisation Behavior of Sol-gel-Derived Titania / [Ja. Slunesko, V. Kjcsec, Ja. Holc, G. Drazic] // *Ibid.* — 1998. — **81**, No. 5. — P. 1121—1124.
13. *Zhang D.* Formation of crystalline nanosized titania in reverse micelles at room temperature / D. Zhang, L. Qi // *J. Mater. Chem.* — 2002. — **12**. — P. 3677—3680.
14. *Шейнкман А. И.* Рекристаллизация диоксида титана, стимулированная фазовым превращением / А. И. Шейнкман, В. А. Тюменцев, А. А. Фотиев // *Изв. АН СССР, Неорган. материалы*. — 1984. — **20**, № 19. — С. 1892—1896.

Еволюція структурно-морфологічних перетворень порошкових частинок диоксиду титану при CVD синтезі в інтервалі температур 350—900 °C

П. М. Силенко, Д. І. Андрущенко, А. М. Шлапак, Ю. М. Солонін,
Г. С. Олейник, А. В. Котко, Т. І. Томіла

Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено, що формування порошкового продукту TiO_2 в інтервалі $T = 350—900$ °C проходить внаслідок розвитку наступної послідовності таких процесів: утворення нанорозмірних оніоноподібних частинок → самозбирання таких частинок в агрегати сферичної форми → гомогенізація субструктури в агрегатах (коалесценція оніоноподібних частинок) та формування в них зернистої структури → фазове

перетворення анатаз → рутил, яке супроводжується розпушуванням агрегатів та утворенням незалежних монокристалічних частинок з елементами контактування між ними. По результатам ІК-досліджень зроблено висновок, що синтез диоксиду титану проходить за участю його гідратованих форм.

Ключові слова: диоксид титану, частинка, агрегат, анатаз, рутил, перетворення.

Evolution of structural and morphological transformations of titanium dioxide powder particles during CVD synthesis in the temperature range of 350—900 °C

P. M. Sylenko, D. I. Andrushchenko, A. M. Shlapak, Y. M. Solonin,
G. S. Oleinik, A. V. Kotko, T. I. Tomila

Electron microscopy studies have established that the formation of a powder TiO₂ in the range T = 350—900 °C is due to the development of the following sequence of processes: the formation of nanosized onion-like particles → sampling of such particles into spherical aggregates → homogenization of the substructure in aggregates (coalescence of onion-like particles) and formation in them the grain structure → phases transformation of anatase → rutile which is accompanied by the expansion of aggregates and the formation of independent monocrystalline particles with elements of contact between them until the emergence of autonomous particles with elements of contact between them. According to the results of the IR studies, it was concluded that the synthesis of titanium dioxide is carried out with the participation of its hydrated forms.

Keywords: titanium dioxide, particle, aggregate, anatase, rutile, transformation.