**УДК** 54-114 : 546.824-31 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-51-58

# Изучение покрытия из наноструктурированного анатаза на поверхности рутила

© 2018 г. С.Е. Порозова, А.А. Гуров, О.Ю. Каменщиков, О.А. Шулятникова, Г.И. Рогожников

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ) Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ) Пермский государственный медицинский университет им. акад. Е.А. Вагнера (ПГМУ)

Статья поступила в редакцию 25.02.17 г., доработана 10.04.17 г., подписана в печать 12.04.17 г.

Наноразмерный диоксид титана позволяет решать сложные инженерные задачи. Одной из них является создание материалов и покрытий, уменьшающих вероятность возникновения нозокомиальных инфекций на поверхности ортопедических конструкций, в том числе и имплантационных систем. В работе представлены результаты исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии), рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии керамических покрытий из анатаза, нанесенного по золь-гель-технологии на спеченный материал на основе наноразмерного порошка диоксида титана (модификация рутил). Полученное покрытие имеет сложную слоистую структуру, которая, по данным КР-спектроскопии, почти полностью представлена диоксидом титана в фазе анатаза. Зафиксировано одновременное существование в покрытии обеих фаз. Идентификация рутила на дифрактограммах, по-видимому, связана с тем, что на первых этапах нанесения покрытия на поверхность поликристаллического рутила формируется преимущественно рутил с измененной интенсивностью пиков. Наличие на дифрактограммах также нестехиометрических фаз позволяет предположить, что фазовый состав покрытия по толщине неодинаков и представлен постепенным послойным переходом от рутила к анатазу. Толщина покрытия составляет 60 ± 15 мкм. Оно представлено ламеллярными блоками различного размера. Толщина отдельной пластины в покрытии – в пределах 60-80 нм. Разработанная методика позволяет наносить покрытие из анатаза не только на образцы из керамики на основе диоксида титана, но также и на поверхность титановых имплантатов при предварительном формировании слоя диоксида титана в форме рутила на поверхности металла. Эксперименты по изучению антибактериальных свойств и морфологических характеристик костной ткани, контактирующей с имплантатом, проведены на кафедре ортопедической стоматологии ПГМУ.

Ключевые слова: диоксид титана, нанопорошок, анатаз, рутил, покрытие, КР-спектроскопия, антибактериальные свойства.

Порозова С.Е. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29), ст. науч. сотр. Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). Е-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Гуров А.А. – аспирант кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ, мл. науч. сотр. Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ. E-mail: gurov5991@yandex.ru.

Каменщиков О.Ю. – инженер-исследователь лаборатории электронной микроскопии ПГНИУ (614068, г. Пермь, ул. Генкеля, 4). E-mail: ya.kot94@mail.ru.

Шулятникова О.А. – канд. мед. наук, доцент кафедры ортопедической стоматологии ПГМУ (614990, г. Пермь, ул. Петропавловская, 26). E-mail: anasko06@mail.ru.

Рогожников Г.И. – докт. мед. наук, профессор кафедры ортопедической стоматологии ПГМУ. E-mail:anasko06@mail.ru.

**Для цитирования:** *Порозова С.Е., Гуров А.А., Каменщиков О.Ю., Шулятникова О.А., Рогожников Г.И.* Изучение покрытия из наноструктурированного анатаза на поверхности рутила // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 1. C. 51–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-51-58.

#### Porozova S.E., Gurov A.A., Kamenschikov O.Yu., Shuliatnikova O.A., Rogozhnikov G.I. **The study of nanostructured anatase coatings on the surface of rutile**

Nanosized titanium dioxide allows solving complex engineering problems. One of such tasks is the creation of materials and coatings that reduce the likelihood of nosocomial infections on the surface of orthopedic structures including implant systems. The paper presents the results of the Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy of anatase ceramic coatings deposited by sol-gel technology on a sintered material based on a nanosized titanium dioxide powder (rutile modification). The resulting coating has a complex layered structure, which is almost completely represented by titanium dioxide in the anatase phase according to the Raman spectroscopy data. The simultaneous existence of both phases in the coating was

#### Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

recorded. The identification of rutile on diffractograms seems to be due to the fact that modified peak intensity rutile is mainly formed during the first stages of coating application on the polycrystalline rutile surface. The fact that non-stoichiometric phases also present in the diffractograms suggests that coating phase composition is not the same in thickness and is represented by a gradual layerwise transition from rutile to anatase. The coating thickness is  $60 \pm 15 \,\mu$ m. The coating is represented by lamellar blocks of various sizes. The thickness of a single plate in the coating is 60–80 nm. The developed technique makes it possible to apply the anatase coating not only on samples of titanium dioxide ceramics but also on the surface of titanium implants with the preliminary formation of a titanium dioxide layer in the form of rutile on the metal surface. Experiments on the study of antibacterial properties and morphological characteristics of bone tissue in contact with the implant were carried out at the Department of Prosthetic Dentistry at the PSMU.

Keywords: titanium dioxide, nanopowder, anatase, rutile, coating, Raman spectroscopy, antibacterial properties.

**Porozova S.E.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department «Materials, technology and design of machines» of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29), senior researcher of the Center of Powder Material Science PNRPU (614013, Russia, Perm, Professor Pozdeev str., 6). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

**Gurov A.A.** – postgraduate student, Department «Materials, technology and design of machines» of the PNRPU, senior researcher of the Center of Powder Material Science PNRPU. E-mail: gurov5991@yandex.ru.

**Kamenschikov O.Yu.** – researcher of the Laboratory of electronic microscopy of the Perm State National Research University (614068, Russia, Perm, Henkel str., 4). E-mail: ya.kot94@mail.ru.

Shuliatnikova O.A. – Dr. Sci. (Med.), associate prof. of the Department of prosthetic dentistry of State Budgetary Institution of the Perm State Medical University n.a. acad. E.A. Wagner (PSMU) (614990, Russia, Perm, Petropavlovskaya str., 26). E-mail: anasko06@mail.ru.

**Rogozhnikov G.I.** – Dr. Sci. (Med.), prof. of the Department of prosthetic dentistry of State Budgetary Institution of the PSMU. E-mail: anasko06@mail.ru.

**Citation:** *Porozova S.E., Gurov A.A., Kamenschikov O.Yu., Shuliatnikova O.A., Rogozhnikov G.I.* Izuchenie pokrytiya iz nanostrukturirovannogo anataza na poverkhnosti rutila. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2018. No. 1. P. 51–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-1-51-58.

#### Введение

Сплавы титана и его оксиды достаточно давно используются в различных отраслях промышленности — при изготовлении лакокрасочных изделий, в целлюлозно-бумажном производстве, катализе, медицине (стоматология, протезирование) и др. [1-4]. Такое широкое применение связано с природными магнитными, каталитическими и биологически активными (с сохранением естественной структуры живых организмов) свойствами титана и его оксидов [5-7]. Диоксид титана имеет несколько структурных модификаций, из них наиболее распространены анатаз и рутил. Анатаз — реакционноспособная низкотемпературная фаза диоксида титана (температура перехода в рутил составляет 850—900 °C). Высокотемпературная модификация диоксида титана — рутил — наиболее устойчива [8, 9].

Особый интерес в последнее время представляет наноразмерный диоксид титана, который позволяет решать сложные инженерные задачи. Одной из них является разработка материалов и покрытий, уменьшающих вероятность возникновения нозокомиальных инфекций на поверхности ортопедических конструкций, в том числе и имплантационных систем [10—15]. Это достигается созданием на поверхности титановых имплантатов покрытий с различными компонентами [16—19].

Цель данного исследования — изучение структуры покрытия из наноразмерного анатаза на поверхности рутила.

#### Методики исследований

По авторской методике из водно-этанольных растворов с полимерными добавками синтезирован порошок TiO<sub>2</sub> с размером частиц 25—35 нм (данные получены методами тепловой десорбции азота и сканирующей электронной микроскопии) [20]. Фазовый состав порошка после термообработки коагулята представлен только низкотемпературной модификацией анатаз.

Полученный порошок активировали в течение 0,5 ч в планетарной мельнице САНД в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при скорости вращения 160 об/мин. Активацию проводили в водной среде (при массовом соотношении шары : порошок : вода = 2 : 1 : 1) с добавкой 0,5 мас.% агар-агара в виде предварительно приготовленного водного раствора. Образцы формовали методом холодного одноосного прессования в закрытой пресс-форме при давлении 200 МПа. Затем сформованные образцы отжигали и спекали в воздушной атмосфере при t == 1350 °C с изотермической выдержкой 60 мин. Фазовый состав спеченных образцов представлен только высокотемпературной модификацией рутил.

Спеченные образцы были разделены на две группы. В первой — поверхность образцов изменениям не подвергалась, во второй — на нее наносили слой из наноразмерного диоксида титана. Режим формирования покрытия был выбран на основании ранее проведенных экспериментов [21]. Первым этапом в подготовке поверхности образцов к нанесению покрытия являлась механическая обработка на шлифовальной бумаге с размерами зерна от 200 до 400 мкм. Травление поверхности продолжительностью 60 мин осуществляли в 40 %-ном растворе NaOH с последующей промывкой в дистиллированной воде. Нанесение анатаза проводили путем обработки подготовленных образцов в золе, из которого был получен исходный наноразмерный порошок TiO<sub>2</sub>, в течение 60 мин. Высушенные образцы прокаливали в атмосфере воздуха при t = 550 °C в течение 1 ч.

Рентгеноструктурный анализ полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Фазовый состав определяли также путем исследования поверхности образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) на Фурье-спектрометре «Senterra» (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Изображения нанесенного покрытия и его профиля получены на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi» (Япония).

# Результаты и их обсуждение

Было проведено изучение образцов диоксида титана без покрытия и с нанесенным покрытием с помощью КР-спектроскопии. На рис. 1 представлены КР-спектры анатаза и рутила.

Аналогичные спектры получены у спеченных образцов (см. рис. 1,  $\delta$ ) и образцов с нанесенным покрытием (см. рис. 1, *a*). При исследовании процесса нанесения покрытия пик фазы анатаз при волновом числе v = 145 см<sup>-1</sup> детектируется по всей площади поверхности, однако в диапазоне



Рис. 1. КР-спектры анатаза (а) и рутила (б)



**Рис. 2.** Фрагменты КР-спектров в различных точках покрытия

 $v = 250 \div 750 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются заметные изменения фазового состава в различных точках покрытия (рис. 2).

На рис. 3 представлена обработка фрагментов КР-спектров в диапазоне  $v = 550 \div 700 \text{ см}^{-1}$  методом Левенберга—Марквардта с использованием функции Гаусса.

На поверхности рутила после нанесения покрытия в качестве основной фазы фиксируется анатаз (см. рис. 1, *a*). При этом одновременно в различных точках покрытия могут быть идентифицированы и пики, относящиеся к рутилу (рис. 3, *б*, *в*). К сожалению, КР-спектроскопия не дает ответа



**Рис. 3.** Формирование покрытия (фаза анатаз) на материале-основе (фаза рутил) *a*-*г* – для различных участков покрытия

на вопрос, идентичны ли рутил основы (рис. 1,  $\delta$  и 3, a) и рутил покрытия (рис. 3,  $\delta$ ,  $\theta$ ).

На рис. 4 приведены СЭМ-изображения профиля полученного покрытия (рис. 4, *a*) и общего вида (рис. 4,  $\delta$ —*e*).

Толщина покрытия составляет  $60 \pm 15$  мкм. СЭМ-изображения поверхности подтверждают результаты КР-спектроскопии о наличии на поверхности рутила. При этом форма кристаллов рутила отличается от исходной поверхности материала. Нанесенный слой анатаза представлен мелкими кристаллами (рис. 4, *г*) и пластинчатыми структурами (рис. 4, *в*), которые наслаиваются друг на друга, образуя так называемые островки.

Дифрактограммы образцов без покрытия и с покрытием показаны на рис. 5. Поверхность исходного материала монофазная и представлена только диоксидом титана в фазе рутил.

В спектре образца с покрытием зафиксировано появление наряду с рутилом пиков анатаза. Данные рис. 5, *б* свидетельствуют о том, что покрытие из наноразмерного диоксида титана представлено как фазой анатаз, так и нестехиометрическими фазами. Наиболее интенсивные пики относятся все-таки к рутилу, т.е. к материалу основы. Однако при практически неизменном положении пиков (см. рис. 5, а и б) отмечено существенное искажение их интенсивности. В таблице приведены соотношения интенсивностей некоторых близлежащих пиков рутила в основе и в покрытии. Появление рутила с искаженными, по сравнению с исходной поверхностью, соотношениями интенсивностей пиков демонстрирует то, что этот вариант рутила является переходным (т.е. полученным из коагулята при прокаливании), поскольку изменение каких бы то ни было характеристик хорошо окристаллизованного рутила в предложенных достаточно мягких условиях невозможно.

Исследования антибактериальных свойств полученного покрытия и морфологических характеристик костной ткани, проведенные на кафедре



Рис. 4. СЭМ-изображения покрытия

*а* – вид сбоку; *б*–*г* – вид сверху (стрелками показаны скопления кристаллов анатаза)





Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

20, град	(hkl)	Межплоскостные расстояния, нм	Соотношение интенсивностей близлежащих пиков
27,47 / 27,50	(110)	0,3244 / 0,3241	1,93 / 2,52
36,10 / 36,11	(101)	0,2486 / 0,2485	
54,36 / 54,34	(211)	0,1686 / 0,1687	2,92 / 2,61
56,72 / 56,69	(220)	0,1622 / 0,1623	
62,76 / 62,75	(002)	0,1479 / 0,1480	1,38 / 0,39
64,11 / 64,10	(310)	0,1451 / 0,1452	
69,02 / 69,04	(301)	0,1360 / 0, 1359	1,04 / 1,93
69,79 / 69,78	(112)	0,1347 / 0,1347	
*Числитель – в основе, знаменатель – в покрытии.			

Межплоскостные расстояния и соотношение интенсивностей некоторых близлежащих пиков рутила в основе и в покрытии<sup>\*</sup>

ортопедической стоматологии ПГМУ и в Институте экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН (г. Пермь), показали значительное снижение роста и жизнеспособности бактериальных пленок штаммов стафилококков (*Staphylococcus epidermidis* 33) по сравнению с поверхностью рутила без покрытия [22] и хорошую адгезию покрытия к костной ткани [23].

# Заключение

В ходе проведенного эксперимента получены керамические образцы на основе наноразмерного порошка диоксида титана (модификация рутил) с нанесенным поверхностным слоем из диоксида титана (модификация анатаз).

По данным КР-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии полученное покрытие имеет сложную слоистую структуру, которая почти полностью представлена диоксидом титана в фазе анатаз. Идентификация рутила на дифрактограммах, по-видимому, связана с образованием на первых этапах преимущественно рутила. Толщина покрытия составляет  $60 \pm 15$  мкм. Оно представлено ламеллярными блоками различного размера. Толщина отдельной пластины в покрытии 60-80 нм.

# Литература

- Song H., Qiu X., Li F. Effect of heat treatment on the performance of TiO<sub>2</sub> Pt/CNT catalysts for methanol electro-oxidation // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 3708—3713. DOI:10.1016/j.electacta.2007.11.080.
- Михайлова А.М., Лясников В.Н. Дентальные имплантаты и суперионный эффект // Новое в стоматологии. 1999. No. 2. C. 13–23.

- Фефелов А.В. Клинико-экспериментальное обоснование применения имплантатов из пористого никелида титана для зубного протезирования: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. Омск: Омск. гос. мед. академия, 1995.
- Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. No. 7. P. 2891–2959.
- Лозинская Е.Ф., Николаева Т.В., Шустова Ю.В. Определение ХПК<sub>К2Сг2О7</sub> вод с использованием в качестве катализатора нанодисперсного диоксида титана // ELPIT 2011. Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов: Сб. тр. III Междунар. эколог. конгресса (Тольятти–Самара, 21–25 сент. 2011 г.). Тольятти: ТГУ, 2011. Т. 4. С. 176–181.
- Thompson T.L., Yates J.T. Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> – new photochemical processes // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. No. 10. P. 4428–4453. DOI: 10.1021/cr050172k.
- Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. No. 36. P. 167–181.
- Cromer D.T., Herrington K. The structures of anatase and rutile // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. No. 18. P. 4708–4709.
- Mo S., Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. No. 19. P. 13023– 13032. DOI: 0163-1829/95/51(19)/13023(10).
- Ушаков Р.В., Царев В.Н. Микрофлора полости рта и ее значение в развитии стоматологических заболеваний // Стоматология для всех. 1998. No. 3. C. 22—26.
- Leonhard A., Olsson J., Dahlen G. Bacterial colonozation on titanium, hy-droxyapatite, and amalgam surfaces in vivo // J. Dent. Res. 1995. Vol. 74 (9). P. 1607–12.

- Cho D.G., Kim C.H. Lee B.K., Cho S.H. Comparison of antibiotic resistance of blood culture strains and saprophytic isolates in the presence of biofilms, formed by intercellular adhesion (ica) gene cluster in Staphylococcus epidermidis // J. Microbiol. Biotechnol. 2005. Vol. 15. P. 728–733.
- Kiem S., Oh W.S., Peck K.R., Lee N.Y., Lee J.Y., Song J.-H., Hwang E.S., Kim E.-C., Cha C.Y., Choe K.-W. Phase variation of biofilm formation in *Staphylococcus aureus* by IS256 insertion and its impact on the capacity adhering to polyurethane surface // J. Korean Med. Sci. 2004. Vol. 19 (6). P. 779–782. DOI: 10.3346/jkms.2004.19.6.779.
- Каламкаров А.Э., Саввиди К.Г., Костин И.О. Основные закономерности возникновения патологических изменений в костной ткани при ортопедическом лечении пациентов с использованием дентальных внутрикостных имплантатов // Ин-т стоматологии. 2014. No. 2 (63). С. 45—48.
- Яременко А.И., Котенко М.В., Мейснер С.Н., Раздорский В.В. Анализ осложнений дентальной имплантации. // Ин-т стоматологии. 2015. No. 2 (67). С. 46—50.
- Andersson O.H., Lui G., Kangasniemi K., Juhanoja J. Evaluation of the acceptance of glass in bone // J. Mater. Sci.: Mater. Medicine. 1992. Vol. 3. P. 145–150.
- 17. Сухорукова И.В., Шевейко А.Н., Штанский Д.В. Влияние состава и шероховатости поверхности покрытия TiCaPCON—Ag на кинетику выхода Ag в физиологический раствор // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. C. 53—61.
- Carp O., Huisman C.L., Reller A. Induced reactivity of titanium dioxide // Progr. Solid State Chem. 2004. Vol. 32. P. 33–177.
- Yoshiya K., Shin-ya M., Hiroshi K., Bunsho O. Design, preparation and characterization of highly active metal oxide photocatalysts // Photocatalysis: science and technology / Eds. M. Kaneko, I. Okura. Berlin: Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 29–49.
- Гуров А.А., Порозова С.Е. Получение диоксида титана из водно-этанольных растворов с полимерными добавками // Функциональные материалы и высокочистые вещества: Сб. матер. III Всерос. молодеж. конф. с элементами научной школы (Москва, 28 мая — 1 июня 2012 г.). М.: Изд-во ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 187—188.
- 21. *Гуров А.А., Порозова С.Е.* Создание полифазных керамических образцов на основе наноразмерного диоксида титана // Master's J. 2016. No. 1. C. 36—40.
- 22. Шулятникова О.А., Коробов В.П., Порозова С.Е., Рогожников А.Г., Лемкина Л.М., Рогожников Г.И., Гуров А.А., Гридина В.О. Способ ингибирования образования

микробной пленки *Staphylococcus epidermidis* 33 на поверхности диоксида титана с наномодифицированной поверхностью // Пробл. стоматологии. 2016. Т. 12 (3). С. 65—72. DOI: 10.18481/2077-7566-2016-12-3-65-72.

23. Шулятникова О.А., Косарева П.В., Рогожников Г.И., Порозова С.В. Морфологические характеристики костной ткани экспериментальных животных при внутрикостной имплантации титановых образцов с поверхностной обработкой наномодифицированным диоксидом титана (экспериментально-лабораторное исследование) // Урал. мед. журн. 2017. No. 1 (145). С. 120—124.

# References

- Song H., Qiu X., Li F. Effect of heat treatment on the performance of TiO<sub>2</sub> Pt/CNT catalysts for methanol electro-oxidation. *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. P. 3708– 3713. DOI:10.1016/j.electacta.2007.11.080.
- Mikhailova A.M., Lyasnikov V.N. Dental'nye implantaty i superionnyi effect [Dental implants and superionic effect]. Novoe v stomatologii. 1999. No. 2. P. 13–23.
- Fefelov A.V. Kliniko-eksperimental'noe obosnovanie primeneniya implantatov iz poristogo nikelida titana dlya zubnogo protezirovaniya [Clinico-experimental substantiation of the use of implants from porous nickel titanium for dental prosthetics]: Abstract of the dissertation of PhD. Omsk: Omskaya gos. meditsinskaya akademiya, 1995.
- Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. Chem. Rev. 2007. Vol. 107. No. 7. P. 2891–2959.
- Lozinskaya E.F., Nikolaeva T.V., Shustova Yu.V. Opredelenie KhPK<sub>K2Cr2O7</sub> vod s ispol'zovaniem v kachestve katalizatora nanodispersnogo dioksida titana. In: *ELPIT 2011. Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti promyshlenno-transportnykh kompleksov*: Sbornik trudov III Mezhdunar. ekolog. kongressa [Determination HPK<sub>K2Cr2O7</sub> water using as a catalyst nanosized titanium dioxide. In: *ELPIT 2011. Ecology and life safety of industrial-transport complexes*: Collection of works III Intern. ecologist. congress (Togliatti-Samara, Russia, 21–25 Sept. 2011)]. Tol'yatti: TGU, 2011. Vol. 4. P. 176–181.
- Thompson T.L., Yates J.T. Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> – new photochemical processes. *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106. No. 10. P. 4428–4453. DOI: 10.1021/cr050172k.
- Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. No. 36. P. 167–181.

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

- Cromer D.T., Herrington K. The structures of anatase and rutile. J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. No. 18. P. 4708–4709.
- Mo S., Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite. *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51. No. 19. P. 13023–13032. DOI: 0163-1829/95/51(19)/13023(10).
- Ushakov R.V., Tsarev V.N. Mikroflora polosti rta i ee znachenie v razvitii stomatologicheskikh zabolevanii [Microflora of the oral cavity and its importance in the development of dental diseases]. Stomatologiya dlya vsekh. 1998. No. 3. P. 22–26.
- Leonhard A., Olsson J., Dahlen G. Bacterial colonozation on titanium, hy-droxyapatite, and amalgam surfaces in vivo. J. Dent. Res. 1995. Vol. 74 (9). P. 1607–12.
- Cho D.G., Kim C.H. Lee B.K., Cho S.H. Comparison of antibiotic resistance of blood culture strains and saprophytic isolates in the presence of biofilms, formed by intercellular adhesion (ica) gene cluster in Staphylococcus epidermidis. J. Microbiol. Biotechnol. 2005. Vol. 15. P. 728–733.
- Kiem S., Oh W.S., Peck K.R., Lee N.Y., Lee J.Y., Song J.-H., Hwang E.S., Kim E.-C., Cha C.Y., Choe K.-W. Phase variation of biofilm formation in *Staphylococcus aureus* by IS256 insertion and its impact on the capacity adhering to polyurethane surface. J. Korean Med. Sci. 2004. Vol. 19 (6). P. 779–782. DOI: 10.3346/jkms.2004.19.6.779.
- 14. Kalamkarov A.E., Savvidi K.G., Kostin I.O. Osnovnye zakonomernosti vozniknoveniya patologicheskikh izmenenii v kostnoi tkani pri ortopedicheskom lechenii patsientov s ispol'zovaniem dental'nykh vnutrikostnykh implantatov [The main regularities of the appearance of pathological changes in bone tissue during orthopedic treatment of patients with the use of dental intraosseous implants]. Institut stomatologii. 2014. No. 2 (63). P. 45–48.
- Yaremenko A.I., Kotenko M.V., Meisner S.N., Razdorskii V.V. Analiz oslozhnenii dental'noi implantatsii [Analysis of complications of dental implantation]. *Institut stomatologii*. 2015. No. 2 (67). P. 46–50.
- Andersson O.H., Lui G., Kangasniemi K., Juhanoja J. Evaluation of the acceptance of glass in bone. J. Mater. Sci.: Mater. Medicine. 1992. Vol. 3. P. 145–150.
- 17. Sukhorukova I.V., Sheveiko A.N., Shtanskii D.V. Vliyanie sostava i sherokhovatosti poverkhnosti pokrytiya TiCaPCON—Ag na kinetiku vykhoda Ag v fiziologicheskii rastvor [Effect of the composition and surface roughness of the TiCaPCON—Ag coating on the kinetics of Ag yield in saline solution]. Izvestiya vuzov. Porosh-

kovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya. 2015. No. 3. P. 53–61.

- Carp O., Huisman C.L., Reller A. Induced reactivity of titanium dioxide. Progr. Solid State Chem. 2004. Vol. 32. P. 33–177.
- Yoshiya K., Shin-ya M., Hiroshi K., Bunsho O. Design, preparation and characterization of highly active metal oxide photocatalysts. In: *Photocatalysis: science and technology*. 2002. Eds. M. Kaneko, I. Okura. Berlin: Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 29–49.
- Gurov A.A., Porozova S.E. Poluchenie dioksida titana iz vodno-etanol'nykh rastvorov s polimernymi dobavkami. In: Funktsional'nye materialy i vysokochistye veshchestva: Sbornik materialov III Vserossiiskoi molodezhnoi konferentsii s elementami nauchnoi shkoly [Production of titanium dioxide from water-ethanol solutions with polymer additives. In: Functional materials and high-purity substances: Collection of materials III All-Russian youth conf. with elements of a scientific school (Moscow, May 28–June 1, 2012)]. Moscow: Izd-vo IMET RAN, RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2012. P. 187–188.
- Gurov A.A., Porozova S.E. Sozdanie polifaznykh keramicheskikh obraztsov na osnove nanorazmernogo dioksida titana [Creation of polyphase ceramic samples based on nanosized titanium dioxide]. *Master's J.* 2016. No. 1. P. 36–40.
- 22. Shulyatnikova O.A., Korobov V.P., Porozova S.E., Rogozhnikov A.G., Lemkina L.M., Rogozhnikov G.I., Gurov A.A., Gridina V.O. Sposob ingibirovaniya obrazovaniya mikrobnoi plenki Staphylococcus epidermidis 33 na poverkhnosti dioksida titana s nanomodifitsirovannoi poverkhnost'yu [Method for inhibiting the formation of a microbial film of Staphylococcus epidermidis 33 on a surface of titanium dioxide with a nanomodified surface]. Problemy stomatologii. 2016. Vol. 12 (3). P. 65–72. DOI: 10.18481/2077-7566-2016-12-3-65-72.
- 23. Shulyatnikova O.A., Kosareva P.V., Rogozhnikov G.I., Porozova S.E. Morfologicheskie kharakteristiki kostnoi tkani eksperimental'nykh zhivotnykh pri vnutrikostnoi obrabotkoi nanomodifitsirovannym dioksidom titana (eksperimental'no-laboratornoe issledovanie) [Morphological characteristics of bone tissue of experimental animals with intraosseous implantation of titanium samples with surface treatment with nanomodified titanium dioxide (experimental laboratory tests)]. Ural'skii meditsinskii zhurnal. 2017. No. 1 (145). P. 120–124.