

Структурно-морфологические изменения в системе гидроксид титана – кремнезем – натриевая щелочь в условиях ультразвука

Л. Г. Герасимова, Ю. В. Кузьмич, Е. С. Щукина, В. В. Семушин

Изучены структурно-морфологические преобразования в твердофазной системе в условиях механоактивации смесей, состоящих из гидроксида титана(IV), кремнезема и щелочного реагента — NaOH. Механическую активацию смесей проводили в планетарной мельнице Pulverisette-7 с мелющими стаканами емкостью 40 мл. Методами рентгенографии и электронной микроскопии проведен анализ твердых фаз, образующихся в процессе высокоэнергетического воздействия. Установлена взаимосвязь между продолжительностью измельчения, глубиной структурно-морфологических изменений в системе и техническими свойствами, формирующихся продуктов.

Ключевые слова: твердофазная система, механоактивация, твердофазное взаимодействие, кристаллиты, минералоподобные титаносиликаты.

Введение

Проведение механической активации в высокоэнергетических мельницах является наиболее распространённой операцией в механохимии. Основными причинами этого, вероятно, можно считать относительную простоту проведения экспериментов и, в технологических процессах по механическому воздействию на вещество мельничное оборудование широко распространено. Следует помнить то, что механика и физика процессов, происходящих при обработке вещества в мельнице к настоящему времени изучена недостаточно [1]. При механоактивации смесей веществ, в ходе воздействия стенок сосуда и мелющих тел на обрабатываемый материал смесей происходят значительные изменения крупности частиц, пластическая деформация зерен и даже кристаллов веществ, за счет образования новой поверхности ускоряется перемешивание, и массоперенос компонентов смеси. В момент образования новой поверхности существенно возрастает вероятность химического взаимодействия между компонентами смеси. Образование локальных зон повышенного выделения энергии приводит к повышению температуры в точках соударения мелющих

тел. Эти факторы (образование новой поверхности, выделение тепла, рост числа дефектов в кристаллах и т.п.) приводят к возбуждению твердофазной химической реакции [2]. Твердофазные реакции происходят не во всем объеме реагирующих веществ, а лишь в точках контакта реагирующих частиц. Поэтому число контактов и площадь контакта имеют при этом определяющее значение. Мельничное оборудование в большой степени обеспечивает большую вероятность создания условий для возникновения как большого числа ультрадисперсных частиц, так и, соответственно, значительного числа контактов реагентов друг с другом за счет многократного повторения циклов, в ходе которых протекает твердофазная реакция.

В последнее время твердофазные реакции, активируемые в ходе обработки материалов в мельницах, приобрели особое значение благодаря перспективе использования подобного рода реакций в технологических процессах, в особенности при разработке нетрадиционных технологий, экологически чистых и экономически более выгодных по сравнению с существующими [1].

Цель работы — исследование внешних и внутренних превращений в системе гидроксид титана (IV) –

кремнезем-натриевая щелочь, оценка изменений размеров кристаллитов в зависимости от подведенной к материалу энергии.

В результате работы предполагали получить твердофазным синтезом натрийсодержащий титано-силикатный продукт, который бы служил прекурсором в процессе гидротермального синтеза минералоподобного титаносиликата каркасного типа.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили две смеси, состоящие из диоксида титана (анатаз) и рентгено-аморфного кремнезема, а также кристаллического гидроксида натрия, в одну из смесей NaOH добавляли сразу (смесь №2), а во вторую через 1 ч измельчения (смесь №1). Испытания по механической активации смесей проводили в планетарной мельнице Pulverisette-7 с мелющими стаканами емкостью 40 мл. Масса смеси твердых компонентов взятых на механоактивацию составляла 5,8 г. Массовое соотношение компонентов смеси — $1 \text{ TiO}_2 + 3,53 \text{ SiO}_2 + 4,0 \text{ NaOH} + 1 \text{ H}_2\text{O}$. Соотношение массы шаров к массе исходной смеси — 10:1. Диаметр шаров — 10 мм. Скорость вращения стаканов — 600 об./мин. Пробы измельченного материала из мельницы отбирали через 1, 5 и 50 ч.

При отборе проб смеси через 1 ч из стаканов мельницы отмечено, что продукт, находящийся в стакане № 1 представляет собой рыхлый порошок, который без осложнений выгружается из стакана, а в стакане №2 проба распределилась равномерно по поверхности шаров и барабана (налипание). Далее в стакан № 1 вводили гидроксид натрия, и измельчение продолжалось в течение 4 ч. После пятичасовой механической активации в обоих стаканах материал имеет вид влажного рыхлого порошка.

После 50 ч механической активации материал смеси распределился по поверхности шаров, крышки и стенок стакана. Рыхлость измельченной пробы сменилась образованием густой суспензии, скопившейся в месте соприкосновения крышки и стакана.

Поскольку исследуемые механоактивированные смеси предполагается использовать для повышения эффективности гидротермального синтеза щелочных титаносиликатов [3 – 5], то на их основе готовили водные суспензии, которые помещали в автоклав и выдерживали при температуре 200 °С в течение 24 ч.

Механически активированные смеси и пробы продуктов после автоклавной обработки исследованы на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-60001 в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении ($\lambda = 0,154060 \text{ нм}$, $U = 30,0 \text{ кВ}$, $I = 30,0 \text{ мА}$, сканирование по оси 2θ , в непрерывном

режиме со скоростью 2,0 град./мин, шаг сканирования 0,1 градуса и заданным временем — 3 с) и методом сканирующей электронной микроскопии СЭМ с помощью растрового электронного микроскопа LEO 420 фирмы “ZEISS” (Германия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 400 фирмы “OXFORD Instrument” (Великобритания). Поверхностные свойства устанавливали по методу БЭТ (Брунауэра, Эммета, Тейлора) по результатам “сорбции – десорбции” азота на приборе Tristar 3020 V1.03.

Результаты и обсуждение

Рентгенографическая съемка исследуемых проб (рис. 1) и последующая расшифровка рентгенограмм с использованием базы данных [2, 6] позволяет проследить кинетику преобразования твердых фаз в процессе их механоактивации и установить влияние

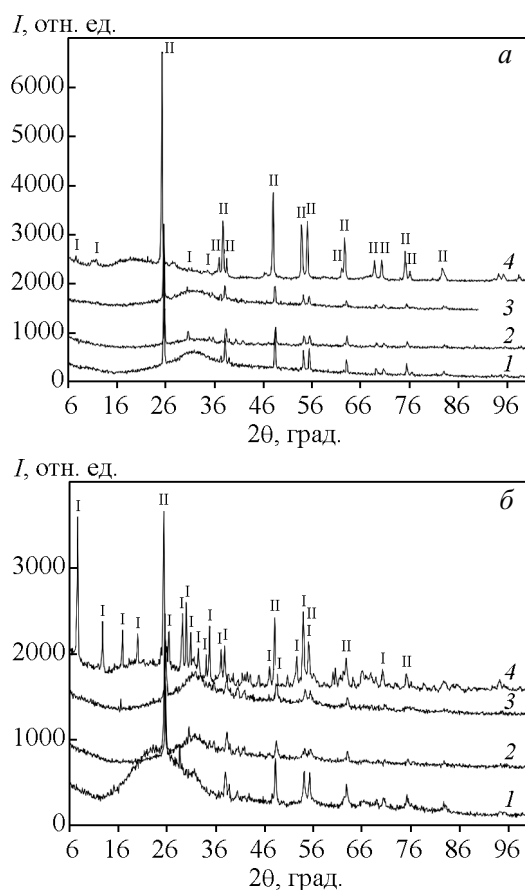


Рис. 1. Дифрактограммы образцов твердых фаз после механоактивации, ч: 1 – 1, 2 – 5, 3 – 50 ч и последующей автоклавной обработки (4): а – исходная смесь, изначально содержащая NaOH, б – добавка NaOH в смесь проведена через 1 ч измельчения. Фазы: I – зорит; II – анатаз.

морфологических изменений на химическую активность измельченного материала в процессе последующего синтеза титаносиликатного продукта.

При одновременной загрузке в стакан мельницы всех компонентов смеси в ходе механоактивации наблюдается постепенное структурное преобразование твердых фаз. Частицы претерпевают поверхностные изменения за счет аморфизации.

Интенсивность откликов на дифрактограммах постепенно слабеет (рис. 1а). При автоклавной обработке измельченного в течение 50-и часов образца в щелочной среде (pH 11,5) образование фазы титаносиликата практически не происходит. Её можно считать примесной фазой в конечном продукте, где основными фазами являются анатаз и полуморфный кремнезем.

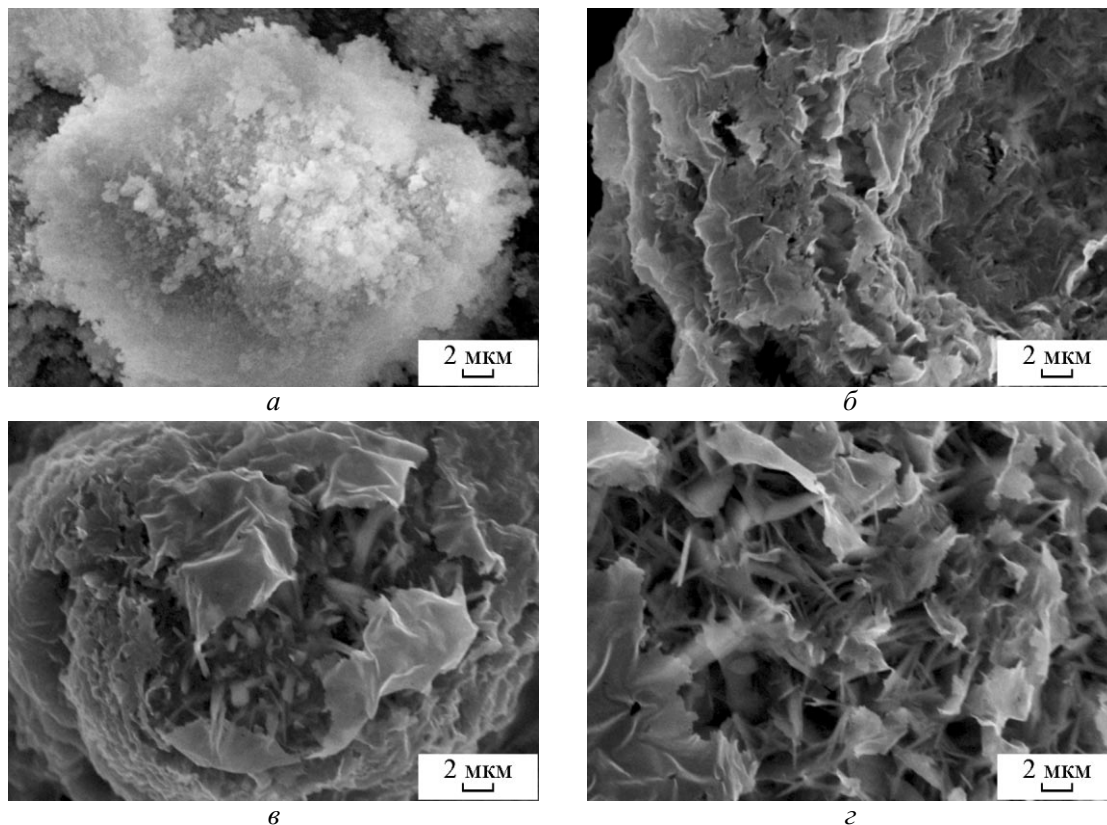


Рис. 2. СЭМ-изображение частиц механически активированной смеси компонентов: а, б — гидроксид натрия добавлен к смеси после 1 ч механоактивации, а — 1 ч, б — 50 ч; в, г — смесь загружена одновременно перед механоактивацией, в — 1 ч, г — 50 ч.

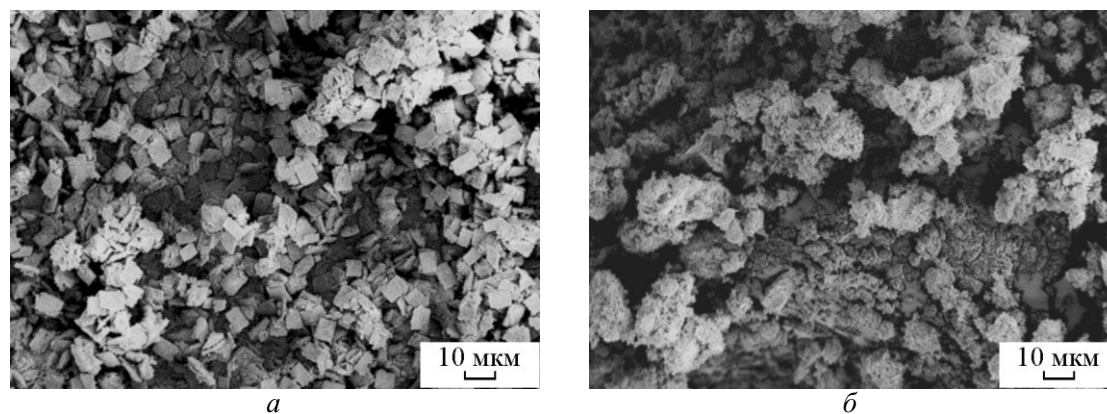


Рис. 3. СЭМ-изображение частиц продукта после 24 ч автоклавной обработки: а — загрузку гидроксида натрия проводили через 1 час механической активации; б — загрузка компонентов одновременная.

В случае загрузки гидроксида натрия после обработки 1 ч в смесь оксида титана и аморфного кремнезема в твердофазной системе происходят значительные изменения, начиная от поверхностных преобразований частиц компонентов смеси, до фазовых превращений с образованием зародышей титаносиликата (рис. 1а, б). Благодаря этому в условиях автоклавной выдержки измельченного образца формирование титаносиликатной фазы ускоряется, и конечный продукт практически полностью кристаллизуется в виде новой фазы со структурой зорита, примесной фазой является анатаз. Свообразие превращений в описанном эксперименте, по-видимому, обусловлено тем, что в отсутствии гидроксида натрия двухкомпонентная смесь получает значительно большее количество энергии на единицу массы и к моменту добавки гидроксида натрия активность поверхности компонентов выше, чем при одновременной загрузке.

Порядок подачи компонентов смеси на измельчение отражается на морфологии поверхностного слоя частиц, претерпевших механоактивацию и гидротермальную обработку в автоклаве. На рис. 2 и 3 приведены микрофотографии частиц исследуемых образцов.

В двухкомпонентной системе (отсутствии натриевой щелочи) через 1 ч измельчения наблюдается интенсивная аморфизация поверхности частиц, благодаря чему в процессе последующей механоактивации с NaOH на поверхности формируется слой пористого новообразования, по-видимому титаносиликатных зародышей (рис. 2а, б), которые в условиях автоклава способствуют формированию кристаллической фазы зорита (рис. 3а).

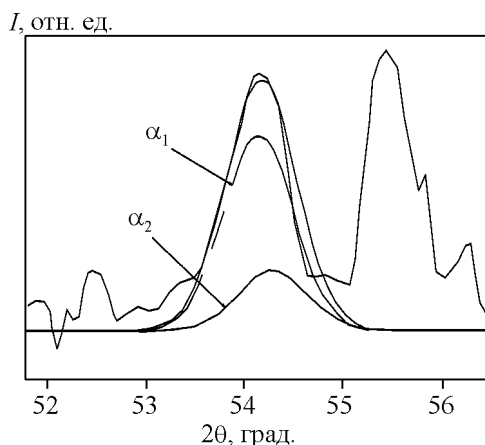


Рис. 4. Аппроксимация рефлексов рентнограммы, механически активированной в течение 5 ч смеси, состоящей из TiO₂, SiO₂, NaOH с помощью суперпозиции функций псевдо-Фойгта.

В трехкомпонентной системе при механоактивации наблюдается расслоение поверхностного слоя частиц, которое усиливается с увеличением продолжительности процесса, что, по-видимому, обусловлено образованием натрий силикатных соединений (рис. 2в, г). При этом титановые частицы преобразуются в значительно меньшей степени, что и тормозит образование зорита в условиях автоклава (рис. 3б).

На основании полученных при дифракционном исследовании данных рассчитан средний размер кристаллитов (области когерентного рассеяния). Для расшифровки экспериментальных дифракционных рентгеновских рефлексов использована функция псевдо-Фойгта (суперпозиция функции Гаусса и функции Лоренца), так как она более точно описывает профиль дифракционного отражения [7–9]:

$$V(\theta) = cA \left[1 + \frac{(\theta - \theta_0)^2}{\theta_L^2} \right]^{-1} + (1-c)A \exp \left[-\frac{(\theta - \theta_0)^2}{\theta_G^2} \right], \quad (1)$$

где c — относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность отражения; θ_L и θ_G — параметры распределений Лоренца и Гаусса, соответственно; A — нормирующий множитель интенсивности; θ_0 — положение максимума функции.

В качестве примера на рис. 4 показаны экспериментальные дифракционные рефлексы и их аппроксимация функцией псевдо-Фойгта (1). Аппроксимация каждого из рефлексов на полученных рентнограммах продуктов функцией псевдо-Фойгта позволяет определить положение рефлексов, их полуширину и интенсивность. При аппроксимации учитывали рефлексы α_1 и α_2 , составляющие дублет. Положение рефлекса α_2 жестко связано с положением α_1 , исходя из формулы Вульфа – Брэгга и учета длин волн Cu K_{α1} ($\lambda_1 = 0,154056$ нм) и Cu K_{α2} ($\lambda_2 = 0,154439$ нм).

Средний размер кристаллитов (области когерентного рассеяния) и величину искажения, связанную с микронапряжениями кристаллической решетки определяли, используя соотношение [10]:

$$(\beta \cos \theta)^2 = \left(\frac{\lambda}{D} \right)^2 + (4\epsilon \sin \theta)^2, \quad (2)$$

где β — интегральная ширина линии; θ — угол дифракции; λ — длина волны излучения медного катода; D — размер кристаллита (области коге-

рентного рассеяния); ϵ — величина микродеформации кристаллической решетки.

В результате проведённых расчётов, при данных параметрах механической активации, было установлено, что уже после 1 ч механической активации размер кристаллитов достигает своего минимального размера (~ 10 – 12 нм) и больше не претерпевает изменения вплоть до максимальной продолжительности обработки — 50 ч. Однако подводимая к веществу энергия реализуется в виде тепла, роста числа дефектов, изменения поверхности частиц.

Результаты расчётов микронапряжений $\epsilon = \Delta D/D$ по плоскостям для анатаза [004], [204] и зорита [200], [800] показали, что искажения кристаллической решётки имеют разнонаправленные значения. Подобного рода явление в настоящее время не получило достаточно ясного объяснения. По нашему мнению, диссипация энергии, подведённой к веществу и не израсходованной на создание нового материала, проходит многими путями, и они обеспечивают отвод энергии в конкуренции друг с другом, что в конечном итоге приводит к подобному результату.

Выводы

Механическая активация смеси (TiO_2 , SiO_2 , NaOH) при заданных параметрах процесса сопровождается образованием кристаллитов размером 10 – 12 нм. Размер кристаллитов был рассчитан с использованием функции псевдо-Фойгта. Микронапряжения, возникающие в частицах при механоактивации, вызывают искажения кристаллической решётки. Характер этого искажения имеет разнонаправленное значение, что в настоящее время трудно объяснить из-за недостаточности данных о причинах этих процессов.

Морфология частиц при ультразвуковом измельчении существенно зависит от способа подачи компонентов смеси (последовательность дозирования) на механическую активацию, а также от режимов проведения процесса, в частности от его продолжительности.

Показано, что при правильном выборе режима дозирования компонентов (TiO_2 , SiO_2 , NaOH), в процессе ультразвукового измельчения достаточно быстро (в течение 1 ч) достигается такая степень активации частиц исходных компонентов, которая обеспечивает значительное ускорение химических превращений при автоклавном синтезе натрий-содержащих титаносиликатов (зорит), которые используются в качестве эффективных ионообменных материалов.

Литература

1. Болдырев В.В. и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. По ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009, 343 с.
2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000, 224 с.
3. Lue X., Thomas J.K. Synthesis of microporous titanosilicates ETS-10 and ETS-4 using solid TiO_2 as the source of titanium. Chem. Commun, 1996, v. 20, p. 1435 – 1437.
4. Kim S.D., Noh S.H., Kim W.J. Alkali effect and kinetic studies on the crystallization of a small pored titanium silicate molecular sieve, ETS-4 using different sources of silica and titanium under stirring. Micropor. Mezpor. Mat., 2003, v. 65, p. 165 – 175.
5. Герасимова Л.Г., Маслова М.В. Гидроксиды титана и композиции на их основе. Получение и применение. М.: ООО “Издательство ЛКМ-пресс”, 2011, 87 с.
6. Сандомирский П.А., Белов Н.В. ОД-структура зорита. Кристаллография, 1979, т. 24, № 6, с. 1198 – 1210.
7. Legrand C., Delville J. Sur les parametres cristallines du rutile et de l’anatase. C.R.Hebd. Seances Acad. Sci, 1953, 236, p. 944-946.
8. Кожевникова Н.С., Курлов А.С., Урицкая А.А., Ремпель А.А. Дифракционный анализ размера нанокристаллических частиц сульфидов свинца и кадмия, полученных методом химического осаждения из водных растворов. Журнал структурной химии, 2004, т. 45, с. 156 – 162.
9. Курлов А.С., Гусев А.И. Определение размера частиц, микронапряжений и степени неомогенности в наноструктурированных веществах методом рентгеновской дифракции. Физика и химия стекла, 2011, т. 33, № 3, с. 383 – 392.
10. Колесникова И.Г., Фрейдин Б.М., Кузьмич Ю.В., Серба В.И. Характеристики нанопорошков сплавов Fe – Co в зависимости от условий их формирования. Металлы, 2009. № 4, с. 92 – 95.
11. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002, 360 с.

References

1. Boldyrev V.V. et al. *Fundamentalnye osnovy mekhanicheskoy aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanokhimicheskikh technology* [Basics of mechanical activation, mechanical synthesis and mechanochemical technologies]. Ed. by Avvakumov Ye.G., Novosibirsk, Russia, SO RAN Publ., 2009, 343 p.
2. Gusev A.I., Rempel A.A. *Nanokristallicheskiye materially* [Nanocrystal materials]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2000, 224 p.
3. Lue X., Thomas J.K. Synthesis of microporous titanosilicates ETS-10 and ETS-4 using solid TiO_2 as the source of titanium. Chem. Commun., 1996, vol. 20, pp.1435 – 1437.

4. Kim S.D., Noh S.H., Kim W.J. Alkali effect and kinetic studies on the crystallization of a small pored titanium silicate molecular sieve, ETS-4 using different sources of silica and titanium under stirring. *Micropor. Mezpor. Mat.*, 2003, vol. 65, pp. 165 – 175.
5. Gerasimova L.G., Maslova M.V. *Gidroksidy titana i kompozitsii na ikh osnove. Polucheniye i primeneniye* [Hydroxides of titanium and compounds on its base]. Moscow, Izdatelstvo LKM-press, Publ, 2011, 87 p.
6. Sandomirsky P.A., Belov N.V. OD-struktura zorita [Zorite OD-structure]. *Kristallografiya – Kristallography reports*, 1979, vol. 24, no. 6, pp. 1198 – 1210.
7. Legrand C., Delville J. Sur les parametres cristallines du rutile et de l'anatase. *C.R.Hebd. Seances Acad. Sci*, 1953, vol. 236, pp. 944 – 946.
8. Kozhevnikova N.S., Kurlov A.S., Uritskaya A.A., Rempel A.A. Difraktsionny analiz razmera nanokristallicheskih chastits sulfidov svintsya i kadmiya, poluchennykh metodom khimicheskogo osazhdeniya iz vodnykh rastvorov [Diffraction analysis of size of nano-crystal particles of lead and cadmium sulphides obtained by chemical deposition from water solutions]. *Zhurnal strukturnoy khimii – Journal of structural chemistry*, 2004, vol. 45, pp. 156 – 162.
9. Kurlov A.S., Gusev A.I. Opredeleniye razmera chastits, mikronapryazheny i stepeni negomogenosti v nanostrukturirovannykh veshchestvakh metodom rentgenovskoy difraktsii [Determination of particles size, microstresses and heterogeneity in nanostructure substance by X-ray diffraction]. *Fizika i khimiya stekla – Glass physics and chemistry*, 2011, vol. 33, no. 3, pp. 383 – 392.
10. Kolesnikova I.G., Freydn B.M., Kuzmich Yu.V., Serba V.I. Kharakteristiki nanoporoshkov splavov Fe – Co v zavisimosti ot uslovy ikh formirovaniya [Parameters of Fe – Co alloys nano-powders depending on obtaining conditions]. *Metally – Russian metallurgy*, 2009, no. 4, pp. 92 – 95.
11. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguyev L.N. *Rentgenografichesky i elektronno-optichesky analiz* [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow, MISIS Publ., 2002, 360 p.

Статья поступила в редакцию 30.06.2014 г.

Герасимова Лидия Георгиевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (Мурманская область, г. Апатиты), доктор технических наук, заведующая сектором, специалист в области гидрометаллургии титан-содержащего сырья и получения функциональных материалов. E-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru.

Кузьмич Юрий Васильевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (Мурманская область, г. Апатиты), кандидат химических наук, заведующий лабораторией, специалист в области порошковой металлургии.

Шукина Екатерина Сергеевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (Мурманская область, г. Апатиты), младший научный сотрудник, специалист в области получения титановых соединений. E-mail: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru.

Семущин Василий Владимирович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (Мурманская область, г. Апатиты), кандидат химических наук, специалист в области электронной микроскопии.

Structural and morphological changes in titanium hydroxide – silica – sodium alkali system under ultramilling conditions

L. G. Gerasimova, Yu. V. Kuzmich, E. S. Shchukina, V. V. Semushin

The structural and morphological transformation in solid phase system under the conditions of mechanical activation of mixtures consisting of titanium hydroxide (IV), silica and an alkaline reagent – NaOH have been investigated. The mechanical activation was performed in a planetary-type mill Pulverisette -7 with 0.4 liter grinding shells. Analysis of solid phases formed during the high-exposure was carried out by methods of X-ray diffraction and electron microscopy. The relationship between the duration of milling, amount of structural and morphological changes in the system and technical properties the products formed have been determined.

Key words: solid phase system, mechanical activation, solid-phase interaction, crystallites, mineral-titanium silicates.

***Gerasimova Lidia** — Tananaev Institute of chemistry and technology of rare elements and mineral raw materials of Kola Science Centre of the Russian Academy of sciences, Russia, Murmansk region, Apatity, Dr.Sci.(Eng), head of a sector laboratory, e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru.*

***Kuzmich Yuriy** — Tananaev Institute of chemistry and technology of rare elements and mineral raw materials of Kola Science Centre of the Russian Academy of sciences, Russia, Murmansk region, Apatity, Master of sciences in chemical, head of laboratory.*

***Shchukina Ekaterina** — Tananaev Institute of chemistry and technology of rare elements and mineral raw materials of Kola Science Centre of the Russian Academy of sciences, Russia, Murmansk region, Apatity, associated researcher, e-mail: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru.*

***Semushin Vasily** — Tananaev Institute of chemistry and technology of rare elements and mineral raw materials of Kola Science Centre of the Russian Academy of sciences, Russia, Murmansk region, Apatity, master of sciences in chemistry.*