

Гидроксид титана как прекурсор для получения функциональных материалов

Л. Г. Герасимова, Ю. В. Кузьмич, Е. С. Щукина, М. В. Маслова

При изучении фазовых превращений рентгеноаморфного гидроксида титана (ГОТ) в процессе его механоактивации в присутствии добавок в виде соединений цинка установлено, что тонко измельченные порошки могут полиморфно превращаться в другие неравновесные кристаллические фазы. Судя по повышению интенсивности пиков на дифрактограммах можно констатировать, что в результате высокоэнергетического воздействия происходит кристаллизация аморфной фазы в виде анатаза и брукита. Показано, что чем меньше степень гидратации ГОТ, тем эффективнее механического воздействия добавки на фазовые преобразования выше. Просматривается следующая тенденция по влиянию вводимого модификатора — $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O > Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O > ZnO$. Такая зависимость обусловлена совмещением физических и химических преобразований материала, находящегося в поле интенсивного механического воздействия, подтвержденных данными расчета размера кристаллитов и микродеформаций. Преобразование избыточной механической энергии в тепловую, инициирует химические процессы с образованием твердых титано-цинковых растворов, ускоряющих перестройку кристаллической структуры при прокаливании модифицированного ГОТ по схеме: анатаз – брукит – рутил. Полученные результаты имеют перспективы практического применения при получении, так называемых, “рутилирующих” зародышей, используемых в промышленном производстве диоксида титана различного назначения.

Ключевые слова: механоактивация, гидроксид титана, анатаз, рутил, модификатор, термолиз, микродеформации.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-7-75-84

Введение

Диоксид титана, имеющий несколько структурных модификаций (анатаз, рутил и брукит), находит применение в производстве различной продукции. Широкое применение диоксида титана и особенно рутила обусловлено его стабильной структурой и соответственно высокой устойчивостью к воздействию температуры, агрессивных сред, а также к солнечному излучению [1]. Анатаз имеет метастабильную структуру и используется в значительно меньших количествах. Брукит не нашёл практического применения из-за еще более низких показателей технических свойств, чем у анатаза. В традиционной технологии производства диоксида титана, направленной в основном на получение рутила, используется операция модифицирования гидроксидного титанового осадка (ГОТ),

который выделяется в процессе термического гидролиза сульфатного или оксихлоридного раствора титана (IV). Модифицирование ГОТ способствует ускорению структурных преобразований материала, имеющих место при его прокаливании [2, 3]. Как правило, процесс проводят в водной суспензии гидроксида титана в присутствии модификаторов. Причем используется не один модификатор, а несколько, каждый из которых выполняет определенные функции. Наиболее известными модификаторами, ускоряющими формирование рутильной модификации диоксида титана, являются соединения цинка, алюминия, циркония, а также дополнительно вводят “рутилирующие зародыши” [4]. Методика получения “рутилирующих” зародышей реализуется достаточно сложно и сопряжена с образованием большого количества кислых стоков, требующих утилизации [5]. В работе [6] разра-

ботан новый способ получения цинксодержащих “рутилирующих” зародышей, основанный на гомогенном твердофазном процессе, протекающем в условиях механоактивации гидроксида титана с добавкой модификатора. В процессе механоактивации при высоком энергетическом воздействии на твердые частицы, происходят их фазовые превращения, вызывающие как физические, так и химические преобразования в системе. Если процесс механоактивации диоксида титана обсуждается во многих публикациях [7 – 9], то механоактивации гидроксидов титана различной степени гидратации уделено недостаточно внимания, а особенно их механоактивации в присутствии других оксидов или их солей. С другой стороны, введение добавок и, в частности соединений цинка дает возможность управления структурой и активностью обработанных частиц, поскольку механизм действия таких добавок сводится к увеличению концентрации точечных дефектов, способствующих образованию твердых растворов [10].

Цель настоящих исследований — изучение фазовых превращений в твердофазной системе гидроксид титана – цинк(II) в условиях высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице, что необходимо для понимания механизмов преобразования поверхностных и структурных свойств компонентов, являющихся основой для физических и химических превращений.

Экспериментальная часть

Основным объектом исследования служил гидроксид титана, который осаждали методом термического гидролиза из раствора двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 100 г/л по TiO_2 [11]. Образовавшийся осадок тщательно отмывали водой от кислого маточника. Отмытый материал представляет собой влажный порошок белого цвета (исходный ГОТ). Для эксперимента использовали также образцы ГОТ просушенные в сушильном шкафу при температуре 105 и 250 °С. Потери массы ГОТ при его термической обработке, масс. %: при 105 °С — 49,0; при 250 °С — 54,1. В качестве модифицирующих добавок использовали оксид цинка — ZnO , а также соли — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Для исследования готовили смеси исследуемых образцов ГОТ с соединениями цинка с помощью агатовой ступки (табл. 1).

Расход модификаторов брали из расчёта 5 % по ZnO к TiO_2 в ГОТ. Механоактивацию (МА) полученной смеси проводили в планетарной мельнице Fritsch – Pulverisette-7. Футеровка мельничных

Таблица 1

Объекты исследования

Table 1

Objects of research

№ п/п	Состав смеси перед механоактивацией
1	Исходный ГОТ + ZnO
2	Исходный ГОТ + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
3	Исходный ГОТ + $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
4	ГОТ просушенный при 105 °С + ZnO
5	ГОТ просушенный при 105 °С + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
6	ГОТ просушенный при 105 °С + $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
7	ГОТ просушенный при 250 °С + ZnO
8	ГОТ просушенный при 250 °С + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
9	ГОТ просушенный при 250 °С + $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

стаканов и мельничные шары изготовлены из металлического титана. Рабочая ёмкость мельничных стаканов составляла 50 мл, масса мелющих шаров — 60 г, диаметр шаров — 10 мм, соотношение массы шаров к массе смеси — 10:1, скорость вращения барабанов — 750 об/мин, продолжительность обработки — 2 ч. Условия МА приняты по аналогии с ранее проведёнными работами по МА твёрдых веществ, в частности диоксида титана [12–15]. Механоактивированную смесь прокаливали при 750 – 850 °С в течение 2 ч.

Фазовый состав смесей после МА и после прокаливания определяли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000.

Обсуждение результатов

В традиционной технологии получения титансодержащего сырья конверсия ГОТ → TiO_2 осуществляется методом прокаливания. С целью направленного структурирования гидроксидного продукта и соответственно формирования диоксида титана с заданными свойствами перед прокаливанием в режиме жидкофазного процесса в состав ГОТ вводится модификатор. Нами изучена возможность твердофазного способа введения модификатора с иницированием процесса методом МА.

Рентгенофазовый анализ исходного образца ГОТ свидетельствует о его рентгеноаморфном состоянии или о слабой степени кристалличности со структурой анатаза у термообработанных образцов (рис. 1).

Влияние температуры на поверхностные свойства исследуемых образцов ГОТ, которые опре-

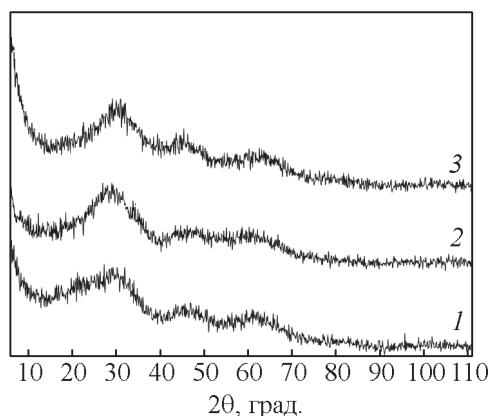


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ГОТ: 1 — исходный, 2 — просушен при 105 °С, 3 — просушен при 250 °С.

Fig. 1. Diffraction patterns of TH samples: 1 — initial; 2 — dried at 105 °C; 3 — dried at 250 °C.

делены методом адсорбции-десорбции азота с помощью прибора TriStar 3020 Micromeritics, приведены в табл. 2.

Отмечено, что с ростом температуры уменьшается удельная поверхность ($S_{уд}$) образцов и, судя по уменьшению показателя пористости ($V_{пор}$), структура частиц TiO_2 уплотняется, что связано с фор-

мированием кристаллов анатаза. Морфологическая эволюция измельчаемых порошков зависит от механических свойств порошков. Наличие в них конституционной и свободной (поверхностной) воды оказывает влияние на степень механического воздействия шаров на твердые частицы [16]. Так, при измельчении рентгеноаморфного порошка (обр. 1) воздействие высоких напряжений гасится в результате существующего на частицах слоя поверхностной воды. Поэтому показатель $S_{уд}$ практически не изменяется (табл. 3). При уменьшении водного промежуточного слоя (образцы после термообработки 2 и 3) интенсивность воздействия высоких напряжений повышается, что вызывает как механохимические реакции — разрушение мостиков оксо- или гидроксоструктур с образованием на поверхности кристаллических зёрен аморфного слоя, так и механофизические явления — образование микродефектов на частицах, что, в совокупности, приводит к повышению показателя $S_{уд}$.

Высокоэнергетическое механическое воздействие на смесь ГОТ+модификатор (рис. 2a – 2c), сопровождается фазовыми преобразованиями в образцах, что выражается повышением интенсивности пиков за счет увеличения содержания кристаллической фазы анатаза (А) и фазы подобной брукиту (Б). В некоторых публикациях фаза брукита интерпретируется как фаза TiO_2II [15] или фаза

Таблица 2

Влияние температуры на поверхностные свойства ГОТ

Effect of temperature on surface properties of TH				
Образцы ГОТ (рис. 1)	Температура обработки исходного ГОТ, °С	Площадь удельной поверхности, $S_{уд}$, м ² /г	Общий объем пор, $V_{пор}$, см ³ /г	Диаметр пор, $D_{пор}$, нм
1	20	46,3	0,062	31,4
2	105	19,1	0,042	23,8
3	250	16,4	0,046	19,3

Table 2

Таблица 3

Поверхностные свойства образцов ГОТ после МА

Surface properties of TH samples after their mechanical activation				
Образцы после МА	Температура обработки исходного ГОТ, °С	Площадь удельной поверхности, $S_{уд}$, м ² /г	Общий объем пор, $V_{пор}$, см ³ /г	Диаметр пор, $D_{пор}$, нм
1-МА	20	42,5	0,058	29,0
2-МА	105	28,1	0,062	21,4
3-МА	250	31,3	0,066	15,1

Table 3

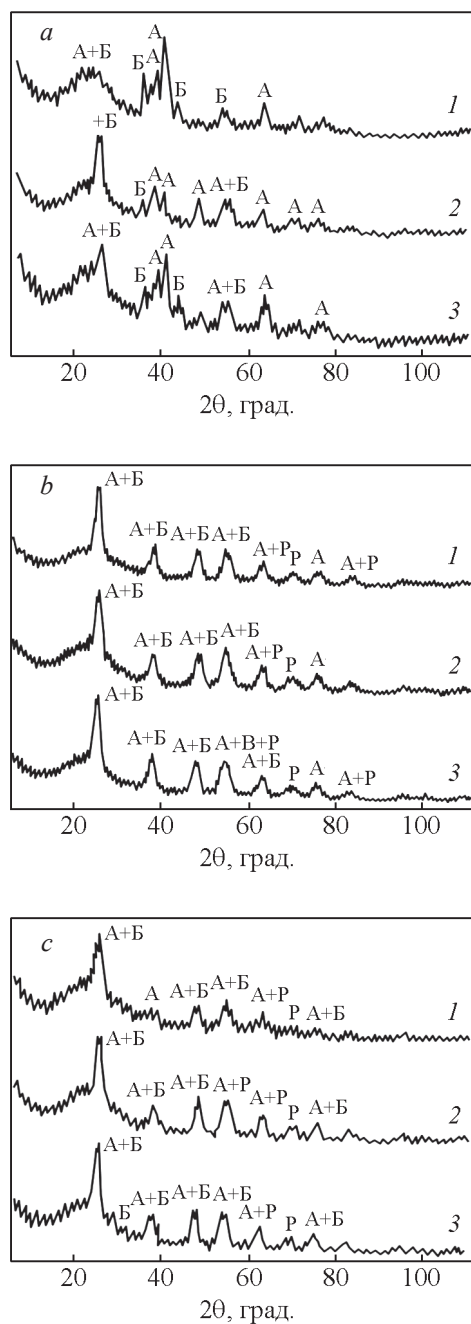


Рис. 2. Дифрактограммы смесей гидроксидов титана с добавкой: *a* — ZnO, *b* — $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, *c* — $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$; гидроксид титана: 1 — влажный; 2 — просушенный при 105 °C; 3 — просушенный при 250 °C.

Fig. 2. Diffraction patterns of mixtures of titanium hydroxides with addition of: *a* — ZnO; *b* — $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$; *c* — $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$; titanium hydroxide: 1 — wet; 2 — dried at 105 °C; 3 — dried at 250 °C.

TiO₂-X [18]. Присутствующие в исходных смесях 2 и 3 (табл. 1) кристаллиты анатаза, служат заправкой, ускоряющей процесс кристаллизации. Очевидно, что при механоактивации параллельно протекают физические и химические процессы структурных превращений. Физические превращения заключаются в уменьшении размера частиц с образованием новой активной поверхности частиц. По всей видимости, имеет место, и деформация структуры компонентов смеси. Избыточная механическая энергия преобразуется в тепловую, инициируя химические процессы, в частности образуются твёрдые титано-цинковые растворы, ускоряющие перестройку структуры с формированием в матрице ГОТ кристаллических фаз [14]. Присутствие таких твердых образований на рентгенограммах не удастся идентифицировать из-за их небольшого количества. Следует отметить, что рутил в обработанном механоактивацией образце 1-МА отсутствует и в незначительном количестве отмечается на некоторых дифрактограммах образцов 2-МА и 3-МА. Превращения преимущественно протекают в системе: аморфный ГОТ – анатаз – брукит, что согласуется с данными работ [17, 18].

Влияние природы модификатора на структурирование ГОТ при МА сводится к следующему. Отмечается, что на дифрактограммах термообработанных образцов ГОТ в присутствии модификаторов после МА практически отсутствуют индивидуальные пики, свидетельствующие о присутствии фазы брукита. Судить о его наличие можно только на основе расщепленных пиков, которые за счет наложения принадлежат как анатазу, так и брукиту. На дифрактограммах механоактивированных рентгеноаморфного ГОТ и модификатора отмечены достаточно заметные индивидуальные пики брукита. По влиянию природы модификаторов на эффективность структурной перестройки как исходного, так и термообработанного ГОТ просматривается следующая тенденция — $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O > Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O > ZnO$.

Термическую обработку образцов после МА проводили при температурах 750, 800 и 850 °C в течение 2 ч. Отмечено (табл. 4), что в исследуемом диапазоне изменения температур фаза брукита в прокалённых образцах отсутствует. Судя по приведенным данным, количество каждой фазы зависит от природы цинксодержащей добавки и температуры прокаливания образцов. Повышение температуры инициирует фазовый переход модифицированных порошков и при 850 °C практически полностью формируется фаза рутила.

Таблица 4

Зависимость фазового состава активированных образцов от температуры прокаливании

Table 4

Dependence of phase composition of activated samples on calcination temperature

Характеристика образцов	Расчетный фазовый состав, масс. %		
	750 °С	800 °С	850 °С
Модификатор ZnO			
1	P — 40; A — 55; аморфная — до 5	P — 65; A — 35	P — 95; A — до 5
2	P — 45; A — 55	P — 70; A — 30	P — 100
3	P — 50; A — 55	P — 73; A — 27	P — 100
Модификатор ZnSO ₄ ·7H ₂ O			
1	P — 55; A — 45	P — 90; A — 10	P — 100
2	P — 60; A — 40	P — 95; A — 5	P — 100
3	P — 65; A — 35	P — 95; A — 5	P — 100
Модификатор Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O			
1	P — 45; A — 55	P — 70; A — 30	P — 100
2	P — 50; A — 50	P — 70; A — 30	P — 100
3	P — 55; A — 45	P — 75; A — 25	P — 100

В результате анализа дифракционных рефлексов определены размер и микродеформации кристаллитов. Анализ проведен методом аппроксимации рефлексов функциями псевдо-Фойгта (суперпозиция функций Гаусса и Лоренца) [20 – 22]

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

где c — относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность рефлекса; θ_L и θ_G —

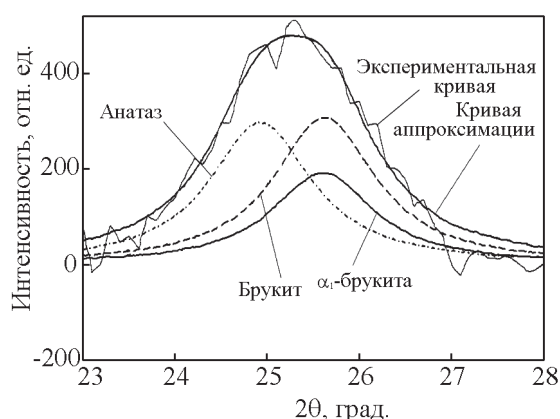


Рис. 3. Вид рефлексов после их преобразования с использованием функций Коши.

Fig. 3. View of reflexes after their transformation using Cauchy functions.

параметры распределений Лоренца и Гаусса, соответственно; a — нормирующий множитель интенсивности; θ_0 — положение максимума функции.

Дифрактограммы снимали в CuK_α -излучении и каждый рефлекс представляет собой сумму импульсов дублета (α_1, α_2). В результате для описания одного рефлекса использовали две функции псевдо-Фойгта. Взаимно перекрывающиеся рефлексы были разделены с использованием функций Коши. В качестве примера на рис. 3 представлен вид разделённых рефлексов анатаза и брукита в области $2\theta = 25$ град.

Разделение рефлексов позволяет проводить расчёт областей когерентного рассеяния (ОКР) для отдельных фаз. Размер ОКР и величину микродеформации решётки кристаллитов определяли по линиям (210) и (321) TiO_2 (brookite), используя формулу [23]:

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

где β — физическое уширение линии α_1 рефлекса; λ — длина волны медного излучения; D — размер ОКР; ϵ — величина микродеформации кристаллической решётки. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Результаты расчёта с определённой степенью вероятности позволили установить тенденцию изменения найденных величин в зависимости от предварительной температурной обработки исходного ГОТ. В частности, размер кристаллитов, вне

Размер ОКР и величина микродеформации решетки

Table 5

Size of coherent scattering region and magnitude of microdeformation of the lattice

№	Состав смеси для механохимической активации	Размер ОКР, D , нм	Величина микродеформации, ϵ
1	Исходный гидроксид титана + ZnO	6	$2,7 \cdot 10^{-7}$
2	Исходный гидроксид титана + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	8	$1,9 \cdot 10^{-8}$
3	Исходный гидроксид титана + $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	11	$8,3 \cdot 10^{-7}$
4	Гидроксид титана просушенный при 105 °С + ZnO	9	$1,2 \cdot 10^{-7}$
5	Гидроксид титана просушенный при 105 °С + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	10	$5,3 \cdot 10^{-8}$
6	Гидроксид титана просушенный при 105 °С + $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	10	$1,8 \cdot 10^{-7}$
7	Гидроксид титана просушенный при 250 °С + ZnO	9	$3,2 \cdot 10^{-7}$
8	Гидроксид титана просушенный при 250 °С + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	10	$1,3 \cdot 10^{-8}$
9	Гидроксид титана просушенный при 250 °С + $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	10	$1 \cdot 10^{-7}$

зависимости от используемой при МА модифицирующей добавки, достигает своего предела при обработке ГОТ при 105 °С и остается примерно на том же уровне при 250 °С (рис. 4). Кристаллизационная вода, входящая в состав ГОТ, выполняет при этом роль поверхностно активного компонента, усиливающего эффект Ребиндера при МА. Результаты расчетов величин микродеформаций показывают, что они практически отсутствуют.

Полученные результаты стали основой для разработки технологии получения “рутилирующих” зародышей, используемых в современной техноло-

гии крупнотоннажного промышленного продукта — пигментного диоксида титана. Новая разработка включает несколько последовательных операций [24]:

- термообработка ГОТ при температуре 110 – 120 °С в течение 3 ч;
- смешение ГОТ с модификатором, в частности с сульфатом цинка, взятом в количестве 3,5 – 5 % ZnO по отношению к массе TiO_2 в ГОТ;
- механоактивация смеси в шаровой планетарной мельнице при 650 – 750 об/мин в течение 2 – 3 ч;

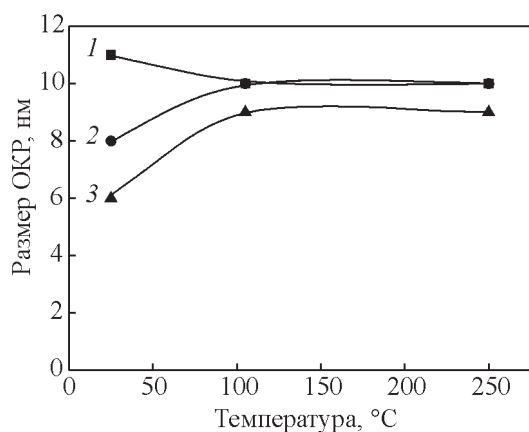


Рис. 4. Изменение размера кристаллитов в зависимости от температуры сушки исходного ГОТ. Добавка: 1 — $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$; 2 — $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$; 3 — ZnO.

Fig. 4. Change in crystallite size depending on drying temperature of the initial TH. Additive: 1 — $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$; 2 — $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$; 3 — ZnO.

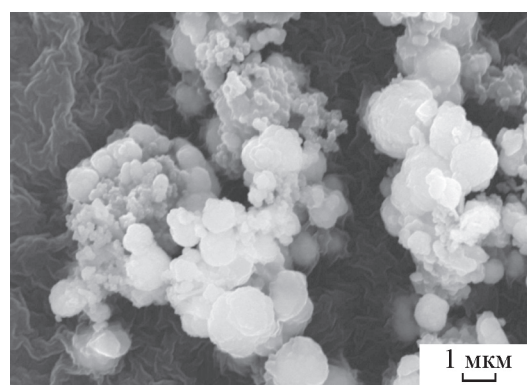


Рис. 5. СЭМ-изображение частиц рутила в полученной суспензии зародышей.

Fig. 5. SEM image of rutile particles in resulting suspension of nuclei.

— добавка в мельницу воды до соотношения Т:Ж = 1:2 – 2,5 и гомогенизация смеси в течение 3 – 5 ч при скорости вращения 500 об/мин.

Соблюдение этих условий обеспечивает получение устойчивой суспензии с размером частиц твердой фазы 0,3 – 0,5 мкм (рис. 5), агрегативная устойчивость которой сохраняется в течение 10 суток.

Выводы

Тонко измельченные гидроксиды титана могут полиморфно превращаться в другие неравновесные кристаллические фазы. При изучении фазовых превращений гидроксида титана в процессе механоактивации в присутствии добавок ZnO, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ установлено, что в смеси происходят фазовые преобразования, что выражается повышением интенсивности пиков за счет увеличения содержания кристаллической фазы анатаза и брукита. Понижение степени гидратации ГОТ, повышает эффективность воздействия добавок на фазовые преобразования. Выявлена следующая тенденция влияния добавок — $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O > Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O > ZnO$. Такая зависимость, по-видимому, объясняется совмещением физических и химических преобразований материала, находящегося в поле интенсивного механического воздействия. Физические преобразования способствуют уменьшению размера частиц с образованием новой активной поверхности.

Расчетные показатели микродеформаций и размеров кристаллитов, приобретенные в процессе суперизмельчения, найденные с использованием функции псевдо-Фойгта по проведенному анализу уширения дифракционных рефлексов, позволяют лучше оценить влияние параметров шаровой мельницы на свойства измельченных порошков. Показано, что деформационные изменения кристаллитов анатаза положительно влияют на фазовую перестройку, имеющую место при термообработке, в частности наблюдается снижение температуры фазового перехода анатаза в рутил почти на 100 °С. Протекание химических процессов, в частности образование твердых титано-цинковых растворов, инициирует процесс преобразования избыточной механической энергии в тепловую. Присутствие при прокаливании в ГОТ твердых растворов также ускоряет перестройку кристаллической структуры по схеме: анатаз – брукит – рутил.

Полученные результаты имеют перспективы практического применения при получении, так на-

зываемых, “рутилирующих” зародышей, используемых в традиционном производстве диоксида титана. Предлагаемый способ значительно проще и экологичнее известного. С учетом многотоннажности действующих производств экономический эффект от реализации новой технологии может быть значительным.

Кроме того, механоактивированные порошки гидратированного диоксида титана могут представлять интерес сами по себе, а также могут служить в качестве прекурсоров для приготовления классических материалов, прямой синтез которых имеет ряд технологических и экологических недостатков или являться матрицами для включения в них необходимых компонентов при получении композитов.

Литература

1. Singh R., Dutta S. Synthesis and characterization of solar photoactive TiO_2 nanoparticles with enhanced structural and optical properties. *Advanced Powder Technology*, 2018, v. 29, iss. 2, p. 211 – 219.
2. Иванов В.К., Максимов В.Д., Шапорев А.С., и др. Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе TiO_2 . *Журнал неорганической химии*, 2010, т. 55, № 2, с. 184 – 189.
3. Жеребцов Д.А., Сюткин С.А., Первушин В.Ю., и др. Особенности превращения гидратированный диоксид титана – анатаз при гидротермальной обработке в водных растворах. *Журнал неорганической химии*, 2010, т. 55, № 8, с. 1271 – 1276.
4. Викторов В.В., Белая Е.А., Сериков А.С. Фазовые превращения в системе $TiO_2 - NiO$. *Неорганические материалы*, 2012, т. 48, № 5, с. 570 – 575.
5. Горощенко Л.Г. *Химия титана*. Ч. II. Киев: Наукова Думка, 1972, 287 с.
6. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г. Механохимия твердых неорганических веществ. *Успехи химии*, 1971, т. 40(10), с. 1835– 1856.
7. Delogu F. A mechanistic study of TiO_2 anatase-to-rutile phase transformation under mechanical processing conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, v. 468, iss. 1 – 2, p. 22 – 27.
8. Napolitano E., Mulas G., Enzo S., Delogu F. Kinetics of mechanically induced anatase-to-rutile phase transformations under inelastic impact conditions. *Acta Materialia*, 2010, v. 58, iss. 10, p. 3798 – 3804.
9. Rezaee M., Khoie S.M.M., Fatmehsari D.H., Liu H.K. Application of statistical methodology for the evaluation of mechanically activated phase transformation in nanocrystalline TiO_2 . *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, v. 509, iss. 36, p. 8912 – 8916.
10. Болдырев В.В. *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ*. Новосибирск: Издательство “Наука”, 1983, 87 с.

11. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Щукина Е.С. Кольское титановое сырье для синтеза функциональных материалов. Титан, 2016, № 2 (52), с. 4 – 11.
12. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Кузьмич Ю.В., Щукина Е.С. Твердофазные процессы в технологии получения функциональных материалов. Фундаментальные исследования, 2017, № 1, с. 36 – 43.
13. Герасимова Л.Г., Кузьмич Ю.В., Щукина Е.С., Маслова М.В. Твердофазный синтез титановых соединений. Перспективные материалы, 2014, № 1, с. 65 – 70.
14. Fishman A.Ya., Ivanov M.A., Petrova S.A., Zakharov R.G. Structural phase transitions in mechanoactivated manganese oxides. Defect and Diffusion Forum, 2010, v. 297 – 301, p. 1306 – 1311.
15. Sepelák V., Bégin-Colin S., Le Caër G. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling. Dalton Transactions, 2012, v. 41, iss. 39, p. 11927 – 11948.
16. Bégin-Colin S., Gadalla A., Le Caër G., Humbert O., et al. On the origin of the decay of the photocatalytic activity of TiO₂ powders ground at high energy. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, v. 113, iss. 38, p. 16589 – 16602.
17. Воробейчик А.И., Пряхина Т.А., Болдырев В.В. и др. О механической активации рутильной и анатазной модификаций диоксида титана и изменении их реакционной способности. Изв. СОАН СССР. Сер. хим. наук, 1983, т. 5, № 9, с. 119 – 124.
18. Girot T., Bégin-Colin S., Devaux X., Le Caër G., Mocellin A. Modeling of the phase transformation induced by ball milling in anatase TiO₂. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2000, v. 8, iss. 3 – 4, p. 139 – 144.
19. 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.
20. Курлов А.С., Гусев А.И. Размер частиц нанокристаллических порошков как функция параметров механического размола. Письма в ЖТФ, 2007, т. 33, вып. 19, с. 46 – 54.
21. Белова Н.С., Ремпель А.А. Синтез наночастиц PbS и определение их размера методом рентгенографии. Неорганические материалы, 2004, т. 40, № 1, с. 7 – 14.
22. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta Metall, 1953, v. 1, p. 22 – 31.
23. Герасимова Л.Г., Кузьмич Ю.В., Маслова М.В., Щукина Е.С. Способ получения рутилирующих зародышей. Патент РФ № 2622302; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. опубл. 14.06.2017, Бюл. №17.
- structural and optical properties. Advanced Powder Technology, 2018, vol. 29, iss. 2, pp. 211 – 219.
2. Ivanov V.K., Maksimov V.D., Shaporev A.S., Baranchikov A.E., Churagulov B.P., Zvereva I.A., Tret'yakov Yu.D. Hydrothermal synthesis of efficient TiO₂-based photocatalysts. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2010, vol. 55, iss. 2, pp. 150 – 154.
3. Zherebtsov D.A., Syutkin S.A., Pervushin V.Y., et al. Characteristics of the hydrous titanium dioxide-anatase phase transformation during hydrothermal treatment in aqueous solution. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2010, vol. 55, iss. 8, pp. 1197 – 1201.
4. Viktorov V.V., Serikov A.S., Belaya E.A. Phase transformations in the TiO₂-NiO system. Inorganic Materials, 2012, vol. 48, no. 5, pp. 488 – 493.
5. Goroshchenko L.G. Khimiya titana. Ch. II [Chemistry of titanium. Part II]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1972, 287 p.
6. Boldyrev V.V., Avvakumov E.G. Mekhanokhimiya tverdykh neorganicheskikh veshchestv [Mechanochemistry of solid inorganic substances]. Uspekhi Khimii — Russian Chemical Reviews, 1971, vol. 40 (10), pp. 1835 – 1856.
7. Delogu F.A. mechanistic study of TiO₂anatase-to-rutile phase transformation under mechanical processing conditions. Journal of Alloys and Compounds, 2009, vol. 468, iss. 1 – 2, pp. 22 – 27.
8. Napolitano E., Mulas G., Enzo S., Delogu F. Kinetics of mechanically induced anatase-to-rutile phase transformations under inelastic impact conditions. Acta Materialia, 2010, vol. 58, iss. 10, pp. 3798 – 3804.
9. Rezaee M., Khoie S.M.M., Fatmehsari D.H., Liu H.K. Application of statistical methodology for the evaluation of mechanically activated phase transformation in nanocrystalline TiO₂. Journal of Alloys and Compounds, 2011, vol. 509, iss. 36, pp. 8912 – 8916.
10. Boldyrev V.V. Eksperimental'nyye metody v mekhanokhimiye tverdykh neorganicheskikh veshchestv [Experimental methods in the mechanochemistry of solid inorganic substances]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1983, 87 p.
11. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Shchukina E.S. Kol'skoye titanovoye syr'ye dlya sinteza funktsional'nykh materialov [Kola titanium raw materials for the synthesis of functional materials]. Titan — Titanium, 2016, no. 2 (52), pp. 4 – 11.
12. Gerasimova L.G., Maslova M.V., Kuzmich Yu.V., Shchukina E.S. Tverdogaznyye protsessy v tekhnologii polucheniya funktsional'nykh materialov [Solid-phase processes in the technology of obtaining functional materials]. Fundamental'nyye issledovaniya — Fundamental Research, 2017, no. 1, pp. 36 – 43.
13. Gerasimova L.G., Kuzmich Yu.V., Shchukina E.S., Maslova M.V. Tverdogaznyy sintez titanovykh soyedineniy [Solid-phase synthesis of titanium compounds]. Perspektivnye materialy — Advanced Materials (in Russ), 2014, no. 1, pp. 65 – 70.
14. Fishman A.Ya., Ivanov M.A., Petrova S.A., Zakharov R.G. Structural phase transitions in mechanoactivated

References

1. Singh R., Dutta S. Synthesis and characterization of solar photoactive TiO₂ nanoparticles with enhanced

- manganese oxides. Defect and Diffusion Forum, 2010, vols. 297 – 301, pp. 1306 – 1311.
15. Sepelák V., Bégin-Colin S., Le Caër G. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling. Dalton Transactions, 2012, vol. 41, iss. 39, pp. 11927 – 11948.
 16. Bégin-Colin S., Gadalla A., Le Caër G., Humbert O., et al. On the origin of the decay of the photocatalytic activity of TiO₂ powders ground at high energy. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, vol. 113, iss. 38, pp. 16589 – 16602.
 17. Vorobeichik A.I., Pryakhina T.A., Boldyrev V.V. et al. O mekhanicheskoy aktivatsii rutil'noy i anataznoy modifikatsiy dioksida titana i izmenenii ikh reaktsionnoy sposobnosti [On the mechanical activation of rutile and anatase modifications of titanium dioxide and a change in their reactivity]. *Izv. SO AN SSSR. Ser. Khim. Nauk — Izv. SB USSR Academy of Sciences. Ser. Chem. Sciences*, 1983, vol. 5, no. 9, pp. 119 – 124.
 18. Giroit T., Bégin-Colin S., Devaux X., Le Caër G., Mocellin A. Modeling of the phase transformation induced by ball milling in anatase TiO₂. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2000, vol. 8, iss. 3 – 4, pp. 139 – 144.
 19. Kolesnikova I.G., Freidin B.M., Kuzmich Y.V., Serba V.I. Properties of Fe-Co alloy nanopowders formed under various conditions. Russian metallurgy (Metally), 2009, no. 4, pp. 357 – 359.
 20. Kurlov A.S., Gusev A.I. Razmer chastits nanokristallicheskih poroshkov kak funktsiya parametrov mekhanicheskogo razmola [Particle size of nanocrystalline powders as a function of mechanical grinding parameters]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki — Technical Physics Letters*, 2007, vol. 33, iss. 19, pp. 46 – 54.
 21. Belova N.S., Rempel A.A. PbS nanoparticles: Synthesis and size determination by x-ray diffraction. Inorganic Materials, 2004, vol. 40, no. 1, pp. 3 – 10.
 22. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta Metall, 1953, vol. 1, pp. 22 – 31.
 23. Gerasimova L.G., Kuzmich Yu.V., Maslova M.V., Shchukina E.S. *Sposob polucheniya rutiliruyushchikh zarodyshchey* [A method for producing rutilating nuclei]. Pat. RF 2622302, Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials scientific Center RAS. publ. 06/14/2017, Bull. Number 17.

*Статья поступила в редакцию — 10.08.2019 г.
после доработки — 12.09.2019 г.
принята к публикации — 13.09.2019 г.*

Герасимова Лидия Георгиевна — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” (184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, специалист в области гидрометаллургии титаносодержащего сырья и получения функциональных материалов. E-mail: l.gerasimova@ksc.ru.

Кузьмич Юрий Васильевич — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” (184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), кандидат химических наук, заведующий лабораторией, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: y.kuzmich@ksc.ru.

Щукина Екатерина Сергеевна — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” (184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), научный сотрудник, кандидат технических наук, специалист в области получения титановых соединений. E-mail: e.shchukina@ksc.ru.

Маслова Марина Валентиновна — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” (184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок мкр., д. 26а), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области переработки техногенных отходов, получение титаносодержащих соединений, используемых как сорбенты. E-mail: m.maslova@ksc.ru.

Titanium hydroxide as precursor for obtaining functional materials

L. G. Gerasimova, Yu. V. Kuzmich, E. S. Shchukina, M. V. Maslova

It was found that finely ground powders can polymorphically transform into other nonequilibrium crystalline phases in the study of phase transformations of X-ray amorphous titanium hydroxide (TH) in the process of mechanical activation in the presence of additives in the form of zinc compounds. Judging by the increase in the intensity of the peaks in the diffraction patterns, it can be stated that amorphous phase crystallizes in the form of anatase and brookite as a result of high-energy exposure. It is shown that the lower the degree of hydration of titanium hydroxide, the efficiency of the mechanical effect of the additive on phase transformations is higher. The following trend for the effect of the introduced modifier is observed — $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} > \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} > \text{ZnO}$. This dependence is due to the combination of physical and chemical transformations of the material located in the field of intense mechanical influence, confirmed by data on the calculation of crystallite size and microstrains. The conversion of excess mechanical energy into thermal energy initiates chemical processes with the formation of solid titanium-zinc solutions, which accelerate the restructuring of the crystalline structure upon calcination of the modified titanium hydroxide according to the scheme: anatase-brookite-rutile. The obtained results have the prospects of practical application in the production of the so-called “rutile” nuclei used in the industrial production of titanium dioxide for various purposes.

Keywords: mechanical-activated processing, titanium hydroxide, anatase, rutile, modifier, thermolysis, microstrains.

Gerasimova Lidia — Tananaev Institute of Chemistry, Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a), Dr. Sci. (Eng.), leading researcher, specialist in hydrometallurgy titanium raw materials and production of functional materials. E-mail: l.gerasimova@ksc.ru.

Kuzmich Yuriy — Tananaev Institute of Chemistry, Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a), PhD (Chem), head of laboratory, specialist in powder metallurgy. E-mail: y.kuzmich@ksc.ru.

Shchukina Ekaterina — Tananaev Institute of Chemistry, Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a), PhD (Eng), resercher, specialist in obtaining titanium compounds. E-mail: e.shchukina@ksc.ru.

Maslova Marina — Tananaev Institute of Chemistry, Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a), leading researcher, Dr. Sci. (Eng), specialist in treatment of waste, obtaining titanium containing products using as sorbent. E-mail: m.maslova@ksc.ru.