

УДК 546.824-31: 549.514.62'63

DOI: 10.15372/KhUR2023469

EDN: OSIFXI

Влияние модифицирующих добавок на фазовый переход анатаза в рутил

Э. П. ЛОКШИН, Т. А. СЕДНЕВА, М. Л. БЕЛИКОВ

Кольский научный центр РАН, Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И. В. Тананаева,
Апатиты (Россия)

E-mail: masim-bek@mail.ru

(Поступила 25.01.22; после доработки 15.11.22)

Аннотация

Проанализированы результаты исследований по изменению при термообработке химического состава и структуры модифицированного гидроксида титана. Показано, что при нагревании во всех случаях сначала образуется анатаз, который при повышении температуры или/и продолжительности термообработки переходит в рутил. Температура начала перехода анатаз – рутил зависит от вида модифицирующего компонента. Переход происходит не скачком при определенной температуре, а постепенно в широком интервале температур, при этом одновременно могут существовать оба соединения. При постоянной температуре доля рутила возрастает с увеличением продолжительности термообработки. На основании проведенных исследований заключено, что в присутствии модифицирующих компонентов образцы диоксида титана представляют собой широкие классы нестехиометрических соединений с разной кристаллической структурой и переход анатаз – рутил не является полиморфным превращением I рода, а является следствием протекания различных химических процессов, включающих выделение анионных и/или катионных примесей в газовую или твердую фазу.

Ключевые слова: анатаз, рутил, переменный состав, превращение

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO_2) известен в нескольких модификациях: анатаз, рутил, брукит, TiO_2 (B), встречающиеся в природе, а также TiO_2 (II) и TiO_2 (H), полученные из рутила при высоком давлении. Наибольший интерес с практической точки зрения имеют анатаз и рутил, которые кристаллизуются в тетрагональной сингонии, являясь альтернативными формами с координацией 6 : 3 [1–6].

Природные, а также искусственно полученные образцы анатаза и рутила часто существенно различаются по плотности в довольно широких пределах (4.2–5.6 г/см³ для рутила и 3.85–4.05 г/см³ для анатаза), что связано, по-

видимому, с присутствием различных анионных и/или катионных примесей, состав которых зависит от происхождения анатаза и рутила, или условий их синтеза [7–10].

В процессе термической обработки анатаз переходит в рутил, при охлаждении обратного перехода не происходит. Этот переход связан с уменьшением примесей в процессе термообработки, которые образуют отдельную фазу.

Ранее [11–13] сообщалось, что превращение анатаза в рутил зависит от многочисленных параметров, касающихся природы материала и термической обработки. Существенную роль оказывает присутствие анионных и/или катионных примесей, смещающих температуру фазового перехода анатаза в рутил [14–19].

Модификации диоксида титана значительно различаются по физико-химическим и потребительским свойствам. Существует ряд областей применения, в которых важно получать TiO_2 в заданной кристаллической модификации. К их числу относятся получение пигментов и фотокаталитически активных материалов на основе диоксида титана. Имеется потребность в получении термостабильного анатаза как носителя в производстве катализаторов. Таким образом, изучение закономерностей фазового перехода диоксида титана представляет не только научный интерес, но и является важной технической задачей.

Данная работа продолжает цикл ранее проведенных исследований в области синтеза различных фотокатализаторов на основе диоксида титана, модифицированного анионными или катионными примесями [20–33], в ходе которых была обнаружена важная закономерность, показывающая сложность фазового перехода анатаза в рутил вследствие различных химических процессов, определяющих переход примесей в отдельную фазу. В работе приводится обобщение ранее полученных результатов физико-химических исследований модифицированных различными примесями образцов диоксида титана. Частично эти обобщения и выводы на их основе были приведены в [34, 35]. В данной работе авторы дополняют ранее приводимые результаты новыми данными, полученными при синтезе фотокаталитических материалов на основе TiO_2 , модифицированного лантаном, молибденом и марганцем, которые подтверждают ранее обозначенные закономерности.

Цель работы – изучение химической природы перехода анатаза в рутил, сопровождаемый выделением анионных и/или катионных примесей в газовую или твердую фазу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Образцы диоксида титана были синтезированы по методике, ранее описанной в [20, 23]. Ее суть заключается в том, что в раствор соли титана(IV) вводят при перемешивании соль переходного металла в количестве 1.5–30 мас. % в пересчете на металл и осуществляют гидролиз солей в растворе гидроксида аммония при температуре 20 °С в течение 0.25 ч с образованием осадка. Полученный осадок отстаивают, отделяют, промывают и подвергают термической

обработке при температуре 80–800 °С в течение 1 ч. В качестве соли титана(IV) применяют его хлорид или сульфат. Для получения конечных составов в качестве модифицирующих компонентов использовались различные соединения: хлорид железа, вольфрамат натрия, хлорид алюминия, хлорид лантана, молибдат аммония, хлорид марганца, серная кислота, фосфорная кислота, плавиковая кислота [20–35]. Полученные образцы анализировались с помощью комплекса физико-химических методов: низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ, анализатора Micromeritics FlowSorb II 2300 (США)), рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр ДРОН-3 (Россия) излучение CuK_α), термического анализа (ТГ/ДСК анализатор Netzsch STA 409 PC/PG (Германия), атмосфера аргона), растровой электронной микроскопии (СЭМ, сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss LEO-420 (Германия)), описанных в [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы закономерности фазового перехода при термообработке прекурсоров на основе гидроксида титана, содержащих различные примеси [20–33]. Совместный гидролиз солей титана и модифицирующих компонентов приводил к образованию рентгеноаморфных осадков, которые при последующей термообработке образовывали фазы на основе TiO_2 и фазы модифицирующего компонента [34]. В качестве примера на рис. 1 приведены данные об изменении фаз при термообработке образцов, модифицированных La, W и Mn.

Для некоторых продуктов исследовали влияние продолжительности термообработки на воздухе при постоянной температуре на изменение фазового состава (рис. 2).

Найдено, что при термообработке осадков фазовые превращения во всех изученных системах протекают по сопоставимой схеме. Рентгеноаморфные оксигидроксиды постепенно обезвоживаются, при этом кроме воды отгоняются аммиак и хлороводород, внесенные в процессе синтеза модифицированного диоксида титана. Удаление воды и других летучих примесей в основном завершается к 400 °С. По мере повышения температуры термообработки исчезают рентгеноаморфные оксигидроксиды и начинают образовываться сначала анатаз, затем рутил. При большой концентрации модифицирующего компонента образуется третья фаза, представляющая собой оксид и/или титанат модифици-

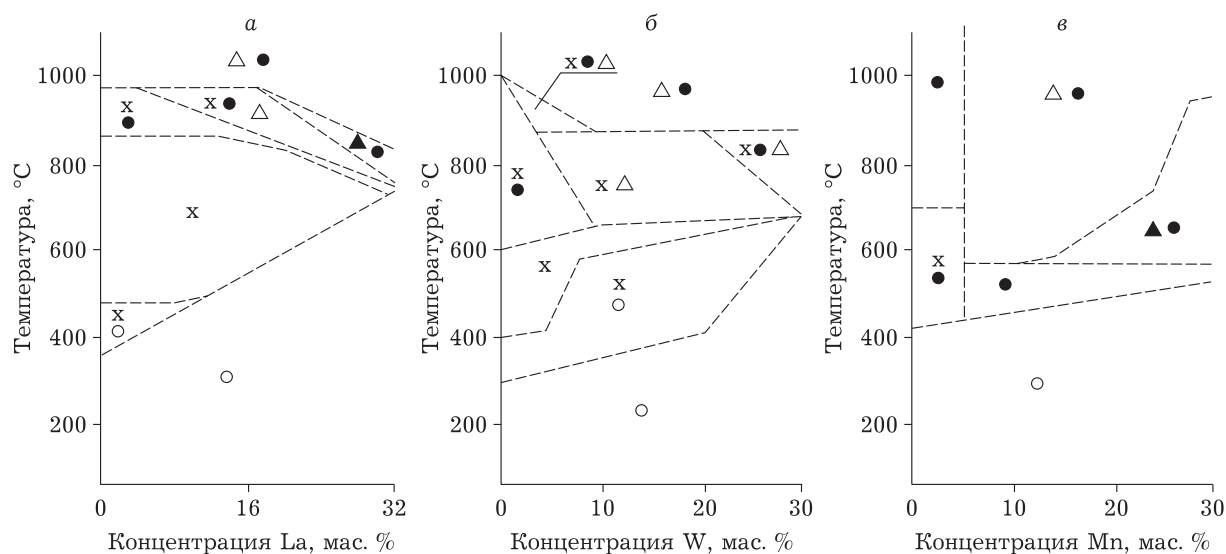


Рис. 1. Зависимость фазового состава от содержания модифицирующего компонента (La (а), W (б), Mn (в)) и температуры термообработки. Фазы: ○ – рентгеноаморфная; х – анатаз; • – рутил; ▲ – $\text{La}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$, Δ – $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (а); Δ – WO_3 (б); ▲ – Mn_2O_3 , Δ – MnTiO_3 (в).

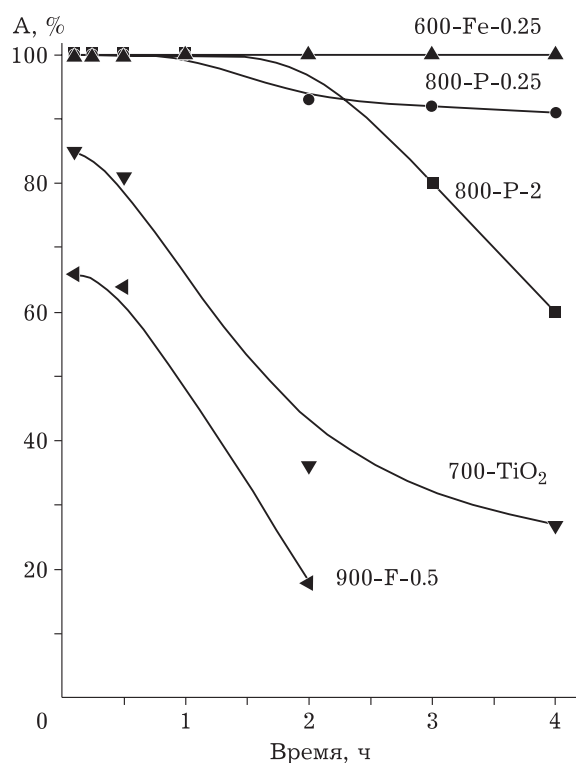
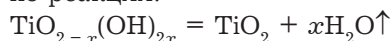


Рис. 2. Зависимость содержания анатаза (А) в образцах немодифицированного и модифицированного Fe, P и F диоксида титана от времени термообработки. Цифры в маркировке: слева – температура термообработки, °C; справа – концентрация модифицирующего компонента, мас. %.

рующего компонента. В случае вольфрама при высокотемпературной обработке из WO_3 частично удаляется кислород [36], что приводит к получению окрашенных продуктов, интенсив-

ность окраски которых усиливается по мере увеличения температуры термообработки.

Исследование термического разложения немодифицированного рентгеноаморфного оксигидроксида титана показало, что переход в анатаз наблюдается при температуре 412.2 °C, при этом потеря массы составляла 21 отн. %. Нагрев до 1150 °C приводил к потере лишь 0.84 отн. % массы. Эта потеря обусловлена отгонкой воды по реакции:



Следовательно, как показывает расчет, образовавшийся при распаде оксигидроксида титана анатаз представляет собой соединение $\text{TiO}_{1.953}(\text{OH})_{0.094}$. Рутил начинал образовываться при температуре 700 °C. После выдержки при 900 °C по данным рентгенофазового анализа обнаруживался только рутил.

При термическом распаде модифицированных оксигидроксилов температура образования анатаза зависела от вида модифицирующего компонента. Она, как правило, возрастала по мере увеличения его концентрации, что указывает на образование в процессе гидролиза комплексов гидроксидов титана и модифицирующего компонента. В качестве примера в табл. 1 приведены данные по зависимости температуры образования анатаза от концентрации модифицирующего компонента для систем, содержащих оксиды железа, алюминия, марганца или лантана.

При дальнейшем нагревании содержащих анатаз продуктов продолжали выделяться ле-

ТАБЛИЦА 1

Зависимость температуры образования анатаза из рентгеноаморфных оксигидроксидов от содержания модифицирующего компонента

Модифицирующий компонент	Температура образования анатаза, °C							
	при содержании компонента, мас. %							
	0	0.05	0.5	1.0	2.0	5.0	10	15
Fe	412.2	420.0	426.5	431.6	447.2	481.6	510.4	557.8
Al	412.2	—	452.5	—	—	594.1	685.7	—
Mn	412.2	—	—	459.7	—	508.1	—	—
La	412.2	—	—	—	474.6	—	—	654.6

Примечание. Прочерк означает, что при этом содержании модифицирующего компонента нет данных по температуре образования анатаза.

тучие анионные примеси в виде газообразных продуктов, что определяло небольшие уменьшения массы образцов. Кроме того, если концентрация модифицирующих компонентов превышала равновесную растворимость в твердом диоксиде титана, они начинали выделяться в отдельную фазу. В определенном интервале температур по мере снижения концентрации примесей одновременно регистрируется сосуществование анатаза и рутила, но при этом на термограммах отсутствуют пики, подтверждающие переход анатаза в рутил.

Переход анатаза в рутил, как видно из данных рис. 2, протекает достаточно медленно, что определено диффузионными процессами в твердой фазе, связанными с удалением примесей. Как и температура кристаллизации анатаза, температура и скорость перехода анатаза в рутил зависят от вида и концентрации модифицирующих компонентов. Для полученного разными способами анатаза температура превращения в рутил может различаться на сотни градусов.

Ранее были приведены [34] результаты термогравиметрических исследований для составов, содержащих 0–5 мас. % Fe, подтверждающие как продолжающуюся после кристаллизации анатаза потерю массы, так и отсутствие термических эффектов, которые могут быть отнесены к переходу анатаза в рутил. Подобное наблюдалось и для других составов, содержащих различные иновалентные катионы металлов [30, 32, 33].

На рис. 3 на примере модифицированного различными количествами железа гидроксида титана показаны закономерности образования анатаза и его последующего превращения в рутил при различных температурах проводившейся в течение 1 ч термообработки. Видно,

что в широком интервале температур одновременно существуют и анатаз, и рутил. Похожая картина наблюдалась и для диоксида титана, модифицированного малыми концентрациями лантана, марганца и молибдена. Так, на рис. 4 представлена та же закономерность превращения анатаза в рутил в Mo-модифицированном диоксиде титана.

Полиморфные превращения относятся к фазовым переходам I рода, которые при определенном давлении проходят при постоянной температуре. Приведенные выше и опубликованные ранее данные [35] показывают, что образование рутила из анатаза может проходить при широком колебании физико-химических условий: от водных сред при комнатной температуре до высокотемпературной (≥ 1000 °C) обработки. Условия образования рутила из анатаза, соотношение анатаза и рутила зависят от состава прекурсора, температуры и продолжительности обработки. Трансформация анатаза в рутил сопровождается снижением содержания примесей в анатазе с их выделением в самостоятельную фазу. Катионные примеси присутствуют в анатазе в виде твердых растворов, и их содержание может изменяться в широких пределах, завися от условий синтеза анатаза. Одновременно анатаз содержит и значительное количество анионных примесей. При этом условия трансформации анатаза в рутил могут зависеть не только от вида и концентрации примеси, но и структуры образуемого примесями комплекса. Так, оксигидроксид титана, полученный термогидролизом сульфата титанила и содержащий сульфат-ион во внутренней координационной сфере, переходит в анатаз и затем в рутил при значительно более высокой температуре (915 °C [37]), чем оксигидроксид титана, полученный введением тетрахлорида титана в ам-

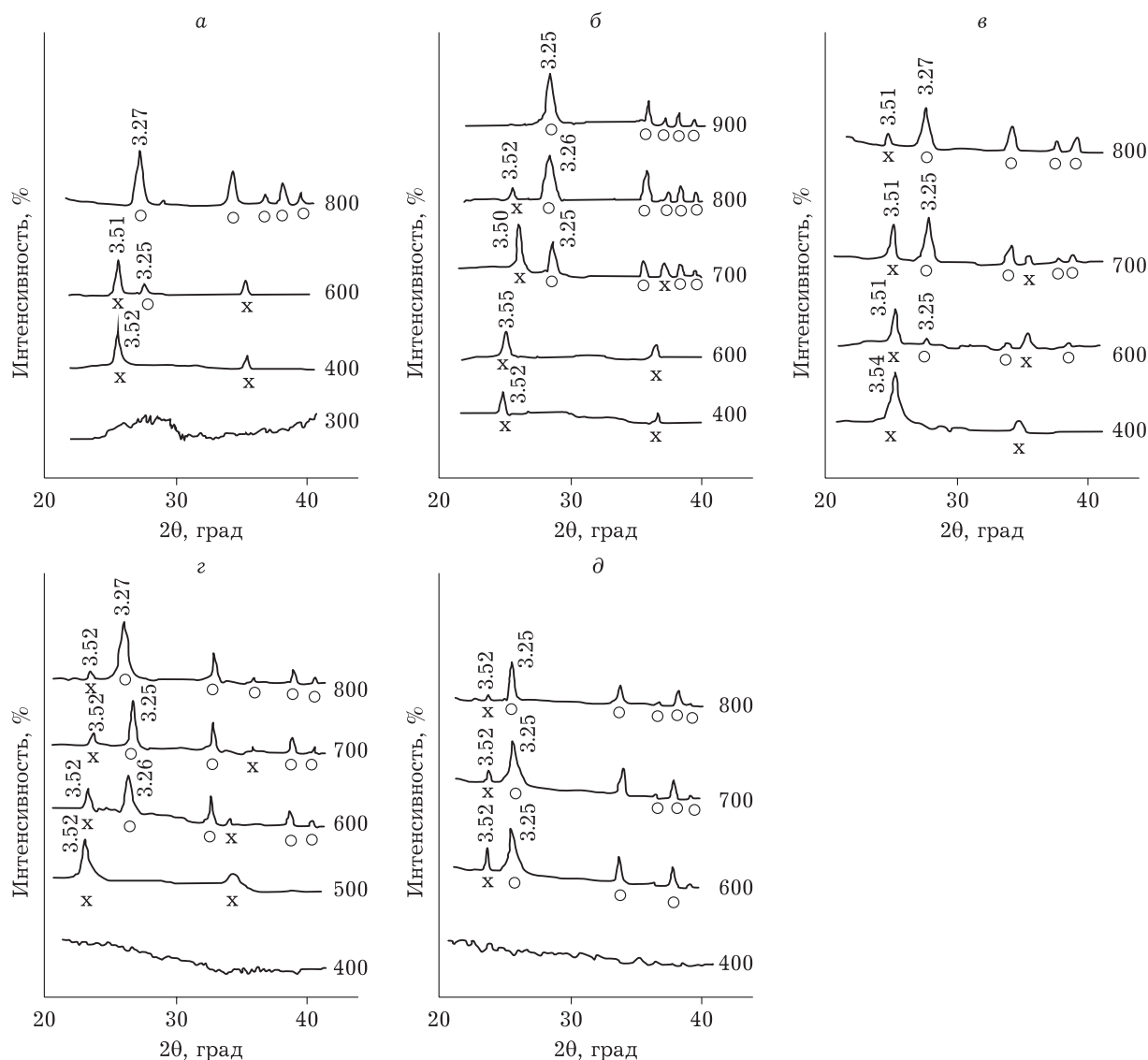


Рис. 3. Рентгенограммы Fe-модифицированного диоксида титана в зависимости от степени модифицирования и температуры обработки (°C, указана справа). Усл. обозн.: x – анатаз; o – рутил. Содержание Fe, мас. %: а – 0; б – 0.25; в – 0.5; г – 2; д – 5.

миачную воду с добавкой H_2SO_4 и содержащий предпочтительно внешнесферные сульфат-ионы (500–700 °C [23]). Колебание условий превращения анатаза в рутил определяется широким кругом составов продуктов на основе диоксида титана, имеющих структуру анатаза, и различие физико-химических свойств этих продуктов, представляющих собой соединения нестехиометрического состава, определяемого природой прекурсоров и примесями, меняющими состав, но не изменяющими структуру.

Экспериментально установленные типы процессов, приводящих к превращению анатаза в рутил, обобщены в работе [35]. В основном это гидротермальная перекристаллизация в водных

средах, перекристаллизация в плавнях, высокотемпературная термообработка.

Низкотемпературная обработка приводила к снижению в анионной подрешетке содержания примесей, которое зависело от вида анионной примеси, кислотности среды, крупности частиц, температуры процесса. Устойчивость анатаза определяется прочностью образуемых им комплексов с соответствующими анионными примесями. Способность Ti(IV) к комплексообразованию в водных растворах возрастает в ряду $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{OH}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- \approx \text{PO}_4^{3-}$, поэтому, например, перекристаллизацию анатаза в рутил в азотнокислых растворах можно провести даже при комнатной температуре [38].

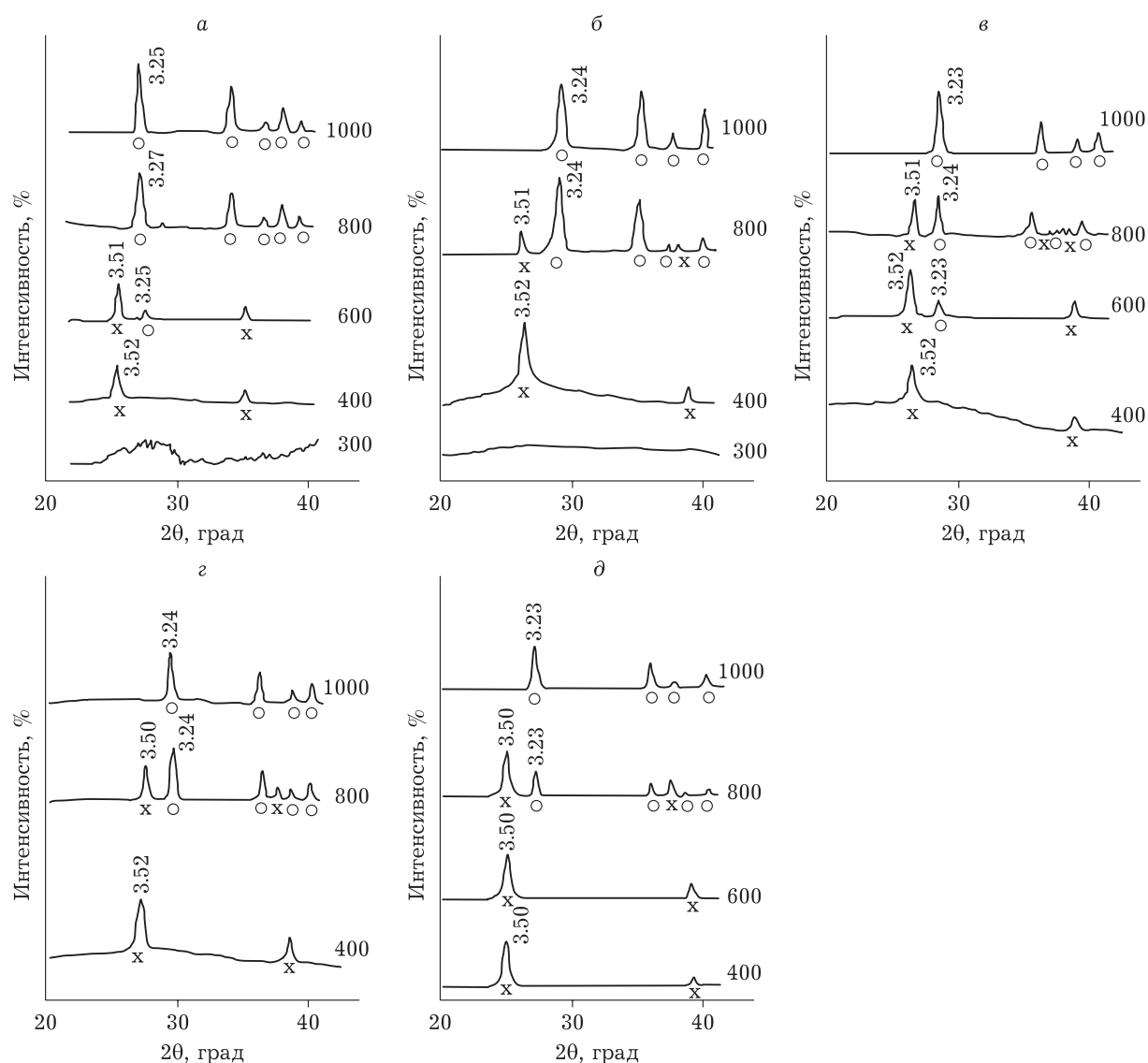


Рис. 4. Рентгенограммы Мо-модифицированного диоксида титана в зависимости от степени модифицирования и температуры обработки (°C, указана справа). Усл. обозн.: x – анатаз, o – рутил. Содержание Мо, мас. %: а – 0; б – 0.15; в – 0.3; г – 1.3, д – 3.1.

Обработка в кислых средах способствует переходу анатаза в рутил, что приводит к снижению в материале содержания гидроксильной группы. При этом повышение температуры облегчает получение рутила. Это особенно ясно видно при работе с прекурсорами, полученными из тетрахлорида титана, что подтверждается большим числом исследований, проведенных разными специалистами [38–42].

Возможность получения рутила низкотемпературной гидротермальной обработкой анатаза, содержащего примеси F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , стремится к нулю [20, 22, 23, 43], переход анатаза в рутил в присутствии указанных примесей достигался лишь при высокотемпературной обработке. Стоит отметить, что F^- и SO_4^{2-} удалялись в га-

зовую фазу [13, 23], а PO_4^{3-} выделялся в твердую фазу [22].

Таким образом, анатаз и рутил являются бертоллидами на основе диоксида титана. Содержание анионных примесей в рутиле всегда минимально, но он может содержать заметные концентрации катионных примесей, особенно тех, размер катионного радиуса которых мало отличается от размера катионного радиуса титана [7, 27, 29, 44].

Переход рутила в анатаз трудновыполним, так как для этого необходимо повысить содержание примесей в рутиле, что может быть достигнуто лишь химической переработкой рутила. Например, в [45] впервые показано, что рутильная фаза TiO_2 может быть успешно преобразована в

анатазную фазу TiO_2 в присутствии HF при комнатной температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере образцов диоксида титана, модифицированного железом, лантаном, марганцем и молибденом, подтверждено, что переход анатаза в рутил не является полиморфным превращением и определяется химическими реакциями, протекающими при различных температурах. При содержании примесей более 5 мас. % они выделяются в отдельную фазу. В присутствии модифицирующих добавок диоксид титана представляет собой широкий класс соединений нестехиометрического состава, содержащих различные примеси, определяющие свойства образованных ими соединений и условия, при которых происходит превращение анатаза в рутил.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лучинский Г. П. Химия титана. М.: Химия, 1971. 470 с.
- 2 Simons P. Y., Dachille F. The structure of TiO_2 II, a high-pressure phase of TiO_2 // *Acta Crystallogr.* 1967. Vol. 23, No. 2. P. 334–336.
- 3 Latroche M., Brohan L., Marchand R., Tournoux M. New hollandite oxides: $\text{TiO}_2(\text{H})$ and $\text{K}_{0.06}\text{TiO}_2$ // *J. Solid State Chem.* 1989. Vol. 81. P. 78–82.
- 4 Cromer D. T., Herrington K. The structures of anatase and rutile // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77, No. 18. P. 4708–4709.
- 5 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.
- 6 Bragg L., Claringbull G. F. Crystal structures of minerals. London: Bell G. & Sons Ltd., 1965. 390 p.
- 7 Большая советская энциклопедия. Т. 22. М.: Советская энциклопедия, 1975. 628 с.
- 8 Большая советская энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1970. 608 с.
- 9 Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Советская энциклопедия, 1995. 639 с.
- 10 Справочник химика. Т. 2. Л.-М.: Химия, 1964. 1168 с.
- 11 Djaoued Y., Badilescu S., Ashrit P. V., Bersani D., Lottici P. P., Robichaud J. Study of anatase to rutile phase transition in nanocrystalline titania films // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2002. Vol. 24. P. 255–264.
- 12 Hanaor D. A. H., Sorrell C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation // *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46. P. 855–874.
- 13 Ricci P. C., Carbonaro C. M., Stagi L., Salis M., Casu A., Enzo S., Delogu F. Anatase-to-rutile phase transition in TiO_2 nanoparticles irradiated by visible light // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117, No. 15. P. 7850–7857.
- 14 Byrne C., Moran L., Hermosilla D., Merayo N., Blanco A., Rhatigan S., Hinder S., Ganguly P., Nolan M., Pillai S. C. Effect of Cu doping on the anatase-to-rutile phase transition in TiO_2 photocatalysts: Theory and experiments // *Appl. Catal., B.* 2019. Vol. 246. P. 266–276.
- 15 Hanaor D. A. H., Assadi M. H. N., Li S., Yu A., Sorrell C. C. *Ab initio* study of phase stability in doped TiO_2 // *Comput. Mech.* 2012. Vol. 50, No. 2. P. 185–194.
- 16 Esfandfard S., Elahifard M., Behjatmanesh-Ardakani R., Kargar H. The simultaneous effect of 3D impurities of transition metals and oxygen vacancy defect on TiO_2 anatase and rutile // *Iranian Journal of Physics Research.* 2019. Vol. 19, No. 1. P. 19–30.
- 17 Zhang H., Bian H., Zhang S. Study on the catalytic activity of vanadium doped TiO_2 : Anatase-to-rutile phase transition // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. Vol. 90, No. 1. P. 60–64.
- 18 Zhang S.-F., Jun L., Zeng F.-G. Influence of V-doped anatase on rutile phase transition by theoretical methods // *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2015. Vol. 12, No. 8. P. 1919–1923.
- 19 Zhao J., Wang Y., Wang Y., Xu Y. Mutual influence of cupric cations and several anions in anatase and rutile TiO_2 photocatalysis // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2021. Vol. 20, No. 8. P. 1099–1107.
- 20 Пат. RU 2435733 C1, 2011.
- 21 Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беляевский А. Т., Калинин В. Т. Зависимость фазовых переходов и фотокаталитической активности наноразмерного диоксида титана от допирования фторид-ионами // *Перспективные материалы.* 2007. № 6. С. 49–55.
- 22 Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беляевский А. Т., Калинин В. Т. Фазовые переходы и фотокаталитическая активность нанокристаллического TiO_2 , модифицированного фосфат-ионами // *Неорганические материалы.* 2008. Т. 44, № 7. С. 830–836.
- 23 Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беляевский А. Т., Калинин В. Т. Структура, морфология и фотокаталитическая активность диоксида титана, модифицированного сульфат-ионом // *Химическая технология.* 2009. № 6. С. 325–331.
- 24 Седнева Т. А., Беликов М. Л., Локшин Э. П. Синтез и фотокаталитические свойства наноматериалов на основе титана(IV) и цинка(II) // *Неорганические материалы.* 2016. Т. 52, № 12. С. 1343–1352.
- 25 Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Князева А. И. Синтез и характеристика мезопористых композитов системы $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Неорганические материалы.* 2013. Т. 49, № 8. С. 844–852.
- 26 Седнева Т. А., Беликов М. Л., Локшин Э. П. Синтез и фотокаталитические свойства наноматериалов на основе титана(IV) и церия(IV) // *Неорганические материалы.* 2016. Т. 52, № 10. С. 1081–1090.
- 27 Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Фотокаталитические композиты на основе TiO_2 и Nb_2O_5 // *Неорганические материалы.* 2013. Т. 49, № 4. С. 395–402.
- 28 Седнева Т. А., Локшин Э. П., Калинин В. Т., Беликов М. Л. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана // *Доклады Академии наук.* 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.
- 29 Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Структура и морфология порошков диоксида титана, модифицированного железом // *Неорганические материалы.* 2011. Т. 47, № 11. С. 1323–1332.
- 30 Седнева Т. А., Беликов М. Л., Локшин Э. П., Беляевский А. Т. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических оксидных композитов на основе титана(IV) и кобальта(II) // *Неорганические материалы.* 2016. Т. 52, № 2. С. 187–196.
- 31 Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Синтез оксидных композитов титана(IV) и лантана(III), исследование

- их физико-химических и фотокаталитических свойств // Перспективные материалы. 2020. № 3. С. 38–49.
- 32 Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Исследование химической технологии синтеза фотоактивных композитов $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ // Химическая технология. 2012. Т. 13, № 3. С. 142–149.
- 33 Беликов М. Л., Сафарян С. А. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного молибденом // Неорганические материалы. 2022. Т. 58, № 7. С. 742–749.
- 34 Седнева Т. А., Локшин Э. П. О полиморфизме диоксида титана // Труды ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 260–263.
- 35 Локшин Э. П., Седнева Т. А. Особенности перехода анатаза в рутил // Журн. общей химии. 2011. Т. 81, № 9. С. 1409–1414.
- 36 Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
- 37 Хазин Л. Г. Двуокись титана. Л.: Химия, 1970. 176 с.
- 38 Hyunho S., Suk J. H., Sun H. K., Lee J.-K. Crystallization process of TiO_2 nanoparticles in an acidic solution // Chem. Lett. 2004. Vol. 33, No. 10. P. 1382–1383.
- 39 Коленько Ю. В., Бурухин А. А., Чурагулов Б. Р., Олейников Н. Н. Фазовый состав нанокристаллического диоксида титана, синтезированного в гидротермальных условиях из различных соединений титана // Неорганические материалы. 2004. Т. 40, № 8. С. 942–949.
- 40 Бондарь И. А., Мальшиков А. Е. Фосфаты элементов четверной группы. СПб.: Наука, 1992. С. 69–80.
- 41 Li H. Synthesis of titanium dioxide photocatalyst with the aid of supercritical fluids. Thesis for Ph. D. in Chem. Engineering [Electronic resource]. URL: <http://scholarcommons.usf.edu/etd/4912> (accessed 20.11.2019).
- 42 Pat. RU 2575026 C1, 2016.
- 43 Ovenstone J., Yanagisawa K. Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 2770–2774.
- 44 Kim S.-J., Hwang D.-S., Lee N.-H., Shin S., Kim S.-J. Preparation of nanostructured TiO_2 with additions of various metal-chlorides for efficient photocatalyst // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. Vol. 44, No. 10R. P. 7703–7708.
- 45 Ge S., Li D., Jia G., Wang B., Yang Z., Yang Z., Qiao H., Zhang Y., Zheng Z. Hydrofluoric acid controlled TiO_2 phase transformation from rutile to anatase at room temperature and their photocatalytic performance // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. Vol. 15, No. 9. P. 6636–6641.