

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6>**ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ**

Научная статья

**Северюгин А.В.<sup>1</sup>, Третьяченко Е.В.<sup>2</sup>, Гороховский А.В.<sup>3,\*</sup>, Батырова А.Р.<sup>4</sup>**<sup>1</sup>ORCID : 0000-0001-8916-6741;<sup>2</sup>ORCID : 0000-0001-9095-0920;<sup>3</sup>ORCID : 0000-0002-4210-3169;<sup>1,2,3,4</sup> Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (algo54[at]mail.ru)

**Аннотация**

Синтезированы порошки полититаната калия, модифицированного соединениями никеля. Для модифицирования использованы водные растворы сульфата никеля различной концентрации (от 0,01М до 0,1М). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено термическое поведение синтезированных порошков. Показано, что фазовый состав продуктов, полученных путем обжига модифицированных полититанатов калия при 900 °С, зависит от химического состава интермедиата (концентрации модифицирующего раствора). Основным компонентом продукта термической обработки является твердый раствор состава  $K_{1,46}Ti_{7,2}Ni_{0,8}O_{16}$ , имеющий структуру голландита. С использованием методов дифференциально сканирующей калориметрии и изоконверсионного анализа проанализирован механизм твердофазных процессов, способствующих формированию конечного продукта и возникновению в нем различных вторичных кристаллических фаз.

**Ключевые слова:** полититанат калия, интермедиаты, твердые растворы, голландиты, твердофазный синтез.

**THERMAL BEHAVIOUR OF POTASSIUM POLITITANATE MODIFIED IN AQUEOUS SOLUTIONS OF NICKEL SULPHATE OF DIFFERENT CONCENTRATIONS**

Research article

**Sevryugin A.V.<sup>1</sup>, Tretyachenko E.V.<sup>2</sup>, Gorokhovskiy A.V.<sup>3,\*</sup>, Batyrova A.R.<sup>4</sup>**<sup>1</sup>ORCID : 0000-0001-8916-6741;<sup>2</sup>ORCID : 0000-0001-9095-0920;<sup>3</sup>ORCID : 0000-0002-4210-3169;<sup>1,2,3,4</sup> Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation

\* Corresponding author (algo54[at]mail.ru)

**Abstract**

Powders of potassium polititanate modified with nickel compounds have been synthesized. Aqueous solutions of nickel sulfate of different concentrations (from 0.01M to 0.1M) were used for modification. The thermal behaviour of the synthesized powders was studied by differential scanning calorimetry. It is demonstrated that the phase composition of the products obtained by firing modified potassium polytitanates at 900 oC depends on the chemical composition of the intermediate (concentration of the modifying solution). The main component of the heat treatment product is a solid solution of the composition  $K_{1,46}Ti_{7,2}Ni_{0,8}O_{16}$  having the structure of hollandite. Using the methods of differential scanning calorimetry and isoconversion analysis, the mechanism of solid-phase processes contributing to the formation of the final product and the occurrence of various secondary crystalline phases in it was analysed.

**Keywords:** potassium polititanate, intermediates, solid solutions, hollandites, solid-phase synthesis.

**Введение**

В последние годы наблюдается повышенный интерес к синтетическим керамическим порошкам, являющимся прекурсорами для синтеза на их основе различных видов функциональной керамики, имеющей регулируемый фазовый состав [1], [2], [3], [4].

Особый интерес вызывает синтез мезопористых материалов, в виде сложных оксидов, в которых высокие сорбционные и каталитические свойства могут сочетаться с аномально высокой диэлектрической проницаемостью [6], [7], [8], [9]. К этой группе материалов, в частности, относятся оксиды, имеющие туннельную голландитоподобную структуру [12], [13], [14], [15]. Однако прямой синтез подобных материалов затруднен вследствие высокой скорости гидролиза ионов переходных металлов и их склонности к формированию простых оксидов в виде примесей. Кроме того, размер столбчатых кристаллов сложных титанатов, имеющих структуру голландита и полученных в результате проведения твердофазных реакций [12] или в высокотемпературных расплавах KCl [13], достигает десятков микрон, что затрудняет их применение для формирования не только тонкопленочных, но и толстопленочных структур, а также различных видов функциональной нанокерамики. С другой стороны, различные варианты золь-гель синтеза, предложенные в работах [14], [15], – слишком дороги и не позволяют провести масштабирование данной технологии.

Удобным способом решения рассмотренных проблем является использование для синтеза голландитоподобных твердых растворов интермедиатов, полученных при модификации квазиаморфных полититанатов калия (ПТК) в ходе

обработки в водных растворах солей переходных металлов [16], [17], [18]. Полититанаты калия (ПТК), синтезируемые в гидроксидно-солевых расплавах [4], представляют собой идеальный промежуточный продукт, выступающий в качестве прекурсора для получения голландитоподобных твердых растворов. Частицы ПТК, в силу слоистого характера своей структуры, могут быть легко модифицированы различными соединениями, что позволяет регулировать их химический состав в широком диапазоне [5].

Следует отметить, что применение голландитоподобных твердых растворов вызывает особый интерес в качестве диэлектриков, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями. При этом важнейшими требованиями к конечному продукту являются минимальное присутствие вторичных кристаллически фаз и максимальная поляризуемость формируемой структуры твердого раствора.

В этой связи важным фактором является выбор соли переходного металла, используемой в растворе для модифицирования ПТК. Так, например, голландитоподобный твердый раствор состава  $K_{1.53}Cu_{0.76}Ti_{7.24}O_{16}$  по рассматриваемой методике может быть получен без каких-либо примесей вторичных фаз. Однако керамика на его основе имеет диэлектрическую проницаемость не более 900, что значительно ниже диэлектрической проницаемости керамики, полученной с использованием голландитоподобных твердых растворов, содержащих другие переходные металлы, в том числе – никель ( $\sim 10^5$ ) [16], [17]. Однако присутствие значительного количества вторичных фаз в голландитоподобных твердых растворах, полученных на основе других видов ПТК/Me, значительно увеличивает диэлектрические потери [16], [17], [18]. Так, например, при использовании в качестве прекурсора порошка ПТК, модифицированного в водном растворе сульфата кобальта, при обжиге формируется продукт, в котором, наряду с голландитоподобным твердым раствором состава  $KCo_{0.6}Ti_{7.2}O_{16.5}$ , присутствует значительное количество рутила ( $TiO_2$ ) и  $CoTiO_3$  [20].

С другой стороны, известно [5], [16], [19], [20], что химический состав интермедиатов на основе порошков полититаната калия модифицированного в водных растворах солей переходных металлов (ПТК/Me), а следовательно, и продуктов их термической обработки, зависит от условий проведения модифицирования.

В связи с вышесказанным целью настоящего исследования является поиск оптимальных условий, модифицирования порошка базового ПТК в водном растворе сульфата никеля (ПТК/Ni), которые позволят получить на их основе голландитоподобные твердые растворы состава  $K_xNi_yTi_{8-y}O_{16}$  с минимальным присутствием вторичных кристаллических фаз. При этом предполагается исследование термического поведения интермедиатов ПТК/Ni и механизма протекания в них кристаллизационных процессов.

### Методы и принципы исследования

В данной работе для исследования был использован полититанат калия марки ПТК-4, изготовленный опытным производством ООО «Нанокompозит» (г. Саратов) при обработке порошка диоксида титана в расплаве смеси гидроксида калия и нитрата калия по методике работы [4]. ПТК, как базовый сырьевой материал, представлял собой аморфный порошок (средний размер частиц 480 нм), имеющий следующий химический состав (масс. %):  $K_2O$  (18,0);  $TiO_2$  (80,8);  $SiO_2$  (1,2).

Модифицирование порошка ПТК проводили в соответствии с методикой, описанной в наших предыдущих исследованиях [5], [16], [18], однако соотношение компонентов в водной дисперсии, использованной для модифицирования, было откорректировано, принимая во внимание следующие факты. Согласно результатам работы [18], продукт термической обработки порошка ПТК/Ni (условия синтеза: 2 г ПТК на 1 л 0,05М раствора сульфата никеля при  $pH = 5,3$ ), состоял из голландитоподобного твердого раствора  $K_{1.35}Ni_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$  и значительного количества примесей в виде  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $NiO$  и  $NiTiO_3$ , что указывает на недостаток  $K_2O$  и избыток  $NiO$  в составе ПТК/Ni. В то же время продукт термической обработки ПТК/Ni, описанный в работе [16] (условия синтеза: 2 г ПТК на 1 л 0,02М раствора сульфата никеля при  $pH=6,5$ ) помимо голландитоподобного твердого раствора содержал довольно значительное количество  $K_2Ti_6O_{13}$ , то есть характеризовался избыточным содержанием  $K_2O$  и недостаточным содержанием  $NiO$ .

Следует отметить, что стехиометрические границы существования твердого раствора состава  $K_xNi_yTi_{8-y}O_{16}$  до сих пор не установлены, поскольку титан может присутствовать в данном соединении и в трех- и в четырех-валентном состоянии [12]. Таким образом, подбор содержания компонентов в сырьевых смесях (интермедиатах), опираясь только на стехиометрические соотношения химических элементов, не представляется возможным. В этой связи, выбор оптимального соотношения реагентов и условий модифицирования ПТК, может быть реализован только экспериментальным путем.

Исходный порошок полититаната калия, диспергировали в водном растворе сульфата никеля ( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ , х.ч.) различной концентрации. При этом дисперсия приготавливалась из смеси порошка ПТК (2,25 г) и 1 л водного раствора сульфата никеля различной концентрации (0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,1М). Используемый раствор также содержал добавки КОН, обеспечивающие одинаковое значение водородного показателя полученных дисперсий ( $pH = 7,0$ ), независимо от концентрации никеля в растворе. Модифицирование проводили при интенсивном перемешивании полученной суспензии с помощью магнитной мешалки в течение времени достаточного для получения порошка ПТК/Ni стабильного химического состава (устанавливалось опытным путем и соответствовало 4 ч). После модификации суспензия ПТК/Ni фильтровалась (бумажный фильтр Whatman No40), промывалась водой и просушивалась в сушильном шкафу при 50 °С (4 ч).

Для выбора температуры синтеза голландитоподобных твердых растворов на основе полученных порошков ПТК/Ni (материал-прекурсор) проводилось их исследование с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, прибор синхронного термического анализа SDT 449 F3 Jupiter) при скорости нагрева 10 К/мин.

На основе данных ДСК, с целью выяснения последовательности фазовых превращений порошков ПТК/Ni, полученных в различных условиях, также проводилась их изотермическая обработка при 600 и 900 °С. В первом

варианте температура обжига соответствовала началу кристаллизационных процессов в исследованных образцах, а во втором – окончанию этих процессов.

Термическую обработку проводили при выбранных на основе анализа термограмм температурах в течение 2 ч, после чего электропечь выключали и проводили естественное охлаждение до 250 °С, вынимали из печи, а затем анализировали фазовый состав полученного продукта при комнатной температуре с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA. Для интерпретации рентгеновских дифрактограмм использовали базу данных PCPDFWIN (v.2.02, 2009).

Морфологию полученных частиц изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Phillips XL30ESEM. А химический состав – с помощью энергодисперсионного анализа (EDA, приставка EDAX Pegasus) электронного сканирующего микроскопа ASPEX Explorer.

Для уточнения механизма протекания процесса кристаллизации в порошке ПТК/Ni, полученного в оптимальных условиях модифицирования (обработка ПТК в 0,02М растворе сульфата никеля при дозе порошка 1 г на 100 мл раствора), было проведено кинетическое исследование с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии

Расчет энергии активации как функции степени конверсии (кристаллизации) квазиаморфного порошка ПТК/Ni при его превращении в голландитоподобный твердый раствор проводился с использованием метода Киссинджера-Акрахиры-Сунозы (обобщенный Метод Киссинджера) [21] с использованием уравнения

$$\ln \left( \frac{\beta_i}{T_{\alpha_i}^2} \right) = \ln \left[ \left| \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right| \frac{AR}{E\alpha} \right] - \frac{E\alpha}{RT_{\alpha_i}}$$

где  $\alpha$  – степень кристаллизации исходного аморфного материала,  $f(\alpha)$  – объем закристаллизованной фракции материала (величина, пропорциональная тепловому эффекту кристаллизации),  $\beta$  – скорость нагрева образца материала. Нижний индекс  $i$  определяет соответствие определенной скорости нагрева. Для каждой степени конверсии степень кристаллизации ( $\alpha$ ), соответствующей определенной температуре  $T_{\alpha_i}$  и скорости нагрева  $\beta_i$  проводилось построение графика зависимости  $\ln(\beta_i/T_{\alpha_i}^2)$  от  $1/T_{\alpha_i}$ . Энергия активации процесса кристаллизации для каждого значения  $\alpha$  определялась по величине тангенса угла наклона графика к оси  $x$  с учетом уравнения регрессии.

### Результаты и их обсуждение

Химический состав модифицированных полититанатов калия, полученных при использовании различных концентраций растворов сульфата никеля (ПТК/Ni) приведен в таблице 1.

Полученные результаты показывают, что увеличение концентрации никеля в растворе, используемом для модифицирования, приводит к увеличению содержания никеля в полученном продукте, однако снижает содержание калия.

Таблица 1 - Химический состав полититаната калия, модифицированного в водных растворах сульфата никеля различной концентрации

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6.1>

[Ni] в растворе, моль/л	Содержание оксида, мол.%			[Ni] / [Ti]	[Ti] / [K]
	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	NiO		
0,01	11,2	84,3	4,6	0,05	15,1
0,02	8,5	82,5	9,1	0,11	19,4
0,04	5,2	80,3	14,6	0,18	30,9
0,08	4,0	79,5	16,6	0,21	39,8

Примечание: данные EDA

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) порошков полититаната калия, модифицированных в водных растворах сульфата никеля различной концентрации представлены на рисунке 1.

Данные ДСК показывают, что во всех видах порошка ПТК/Ni можно отметить три состояния воды, выделяемой при нагреве:

- 1) физически сорбированную (удаляется при нагреве до ~200 °С);
- 2) кристаллизационную структурно связанную воду, удаляющуюся при 280-420 °С;
- 3) химически связанную в составе Ti-OH групп воду, удаляемую при 580-700 °С.

При этом при увеличении концентрации раствора сульфата никеля, используемого при модифицировании, в составе ПТК/Ni увеличивается содержание H<sub>2</sub>O от ~9 масс.% (для порошка, полученного при [Ni] = 0,01М) до ~16 масс.% (для порошка модифицированного при [Ni] = 0,08М).

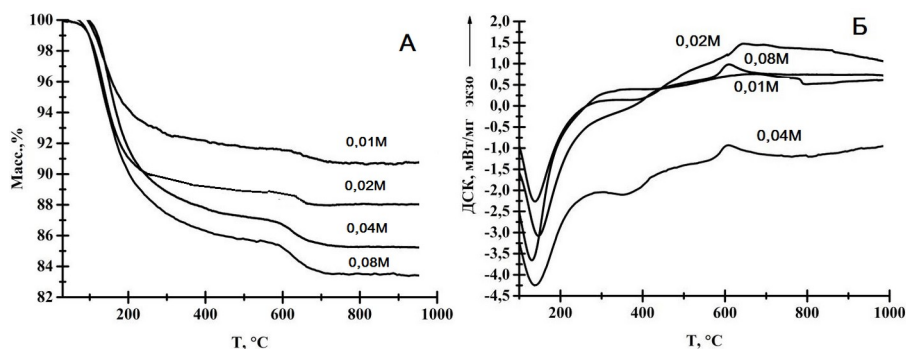


Рисунок 1 - Кривые термогравиметрического анализа (А) и дифференциальной сканирующей калориметрии (Б) порошков ПТК, модифицированных в водных растворах сульфата никеля различной концентрации (указаны на графиках)

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6.2>

Опираясь на выводы работы [5], можно предположить, что при увеличении концентрации раствора, использованного при модифицировании ПТК, рост содержания никеля в ПТК/Ni связан с более интенсивным декорированием поверхности чешуек ПТК наночастицами  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и снижением количества никельсодержащих ионов интеркалируемых в межслойное пространство этих чешуек. При последующем нагреве таких прекурсоров происходит разложение частиц гидроксида никеля с выделением паров воды. Данный вывод подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 2).

Видно, что если в ПТК/Ni (0,02M) наночастицы оксидно-гидроксидных комплексов никеля, обозначенные на рисунке как  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , присутствуют на поверхности чешуек ПТК в виде отдельных островков размером менее 50 нм, то в ПТК/Ni(0,08M) они уже декорируют всю поверхность чешуек и даже заполняют пространство между ними.

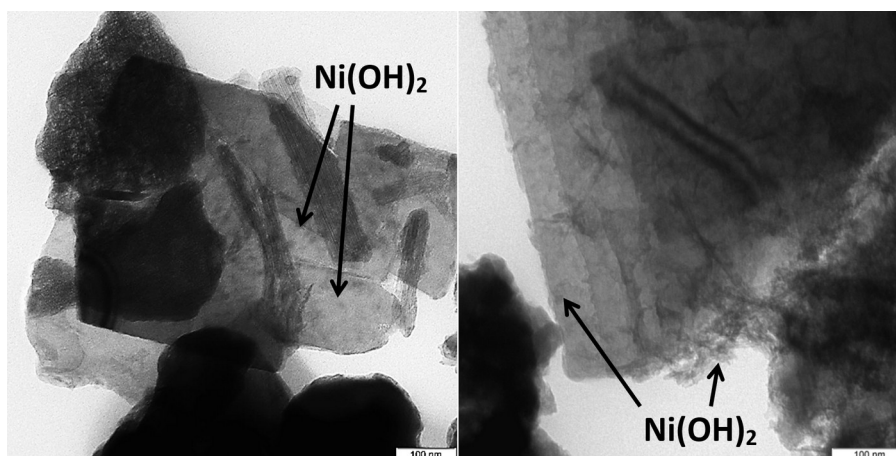


Рисунок 2 - Электронные фотографии (ПЭМ) частиц ПТК/Ni, модифицированных в водных растворах сульфата никеля при  $[\text{Ni}] = 0,02$  моль/л (слева) и  $0,04$  моль/л (справа)

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6.3>

На кривых ДСК присутствие экзотермических пиков, указывающих на процессы кристаллизации, наблюдается при температурах, соответствующих интервалу  $550\text{--}750$  °С, что хорошо согласуется с нашими ранее полученными результатами [3], [16], [17]. Можно также отметить, что с ростом  $[\text{NiO}]$  в составе ПТК/Ni наблюдается следующая закономерность. Если при использовании раствора с  $[\text{Ni}] = 0,01$  моль/л максимум относительно слабого экзотермического пика кристаллизации прослеживается при температуре  $645$  °С, то при  $[\text{Ni}] \geq 0,02$  моль/л, по мере увеличения  $[\text{Ni}]$ , этот пик смещается в область более низких температур (до  $610$  °С) и его интенсивность существенно увеличивается. При этом пик имеет выраженный ассиметричный характер.

Обращает на себя внимание также присутствие изгиба на кривых ДСК при температуре  $\sim 790$  °С, особенно выраженного для ПТК/Ni (0,01M). По своему виду этот термический эффект подобен эффекту стеклования и может быть рассмотрен как плавление остаточной аморфной фазы ПТК.

Рентгеновские диффрактограммы продуктов термической обработки порошков ПТК/Ni, полученных при использовании растворов сульфата никеля различной концентрации, представлены на рисунке 3.

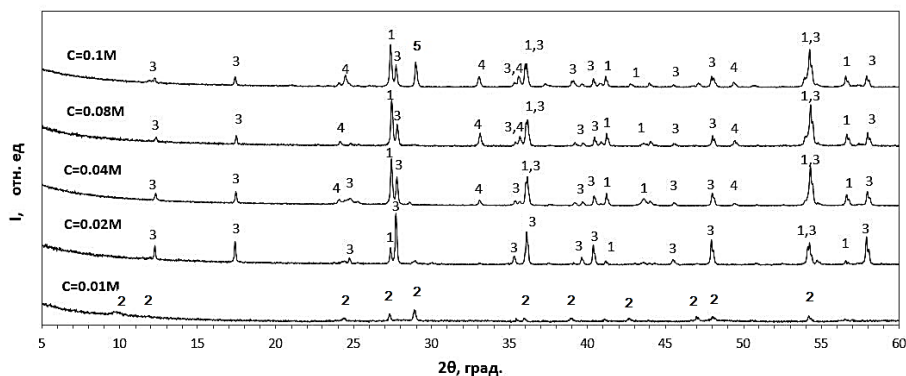


Рисунок 3 - Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных в результате термической обработки полититаната калия, модифицированного в водных растворах сульфата, при 900 °С  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6.4>

Примечание: 1 –  $TiO_2$  (рутил); 2 –  $K_2Ti_4O_9$ ; 3 –  $K_{1,46}Ti_{7,2}Ni_{0,8}O_{16}$ ; 4 –  $NiTiO_3$ ; 5 – псевдорутил ( $Ti,Ni$ ) $O_2$

Результаты анализа показывают, что изотермическая обработка порошков ПТК/ $Ni(0,02M)$  и ПТК/ $Ni(0,04M)$  при 900 °С приводит к получению продукта, в котором основной фазой является твердый раствор, имеющий кристаллическую структуру голландита (целевой продукт).

При обжиге порошка ПТК/ $Ni(0,01M)$  формируется только титанат калия ( $K_2Ti_4O_9$ ), состав которого близок по стехиометрии к составу базового ПТК. Можно предположить, что относительно низкое содержание  $NiO$  в составе прекурсора (4,6 мол.%, табл. 1) не обеспечивает формирования никельсодержащих кристаллических фаз при 600-700 °С, как это наблюдается для ПТК/ $Ni$  с более высоким содержанием оксида никеля. В результате, при  $T \sim 790$  °С в этой системе образуется эвтектический расплав системы  $K_2O-NiO-TiO_2$  (рис. 16).

При термической обработке порошков ПТК/ $Ni$ , полученных при более высокой концентрации модифицирующего раствора, максимальное содержание голландитоподобного твердого раствора наблюдается в случае ПТК/ $Ni(0,02M)$ . В качестве вторичной кристаллической фазы в продукте присутствует только рутил ( $TiO_2$ ), содержание которого, по данным количественного рентгеновского фазового анализа, не превышает 3 мол.%. При дальнейшем увеличении концентрации раствора сульфата никеля, использованного при модифицировании ПТК, происходит последовательное увеличение содержания  $NiTiO_3$  и псевдорутила ( $Ti,Ni$ ) $O_2$ , а содержание голландитоподобного твердого раствора постепенно снижается и для порошка ПТК/ $Ni(0,08M)$  не превышает 30 мол.%.

На рисунке 4 представлены сравнительные данные по фазовому составу продуктов изотермической обработки порошков ПТК/ $Ni$ , модифицированных в 0,02 и 0,04M растворах сульфата никеля. Изотермическая обработка проводилась при температурах, соответствующих степени кристаллизации (доли тепловыделения)  $10 \pm 2\%$  от общей площади экзотермических пиков (610 °С), а также при 900 °С, соответствующей полному завершению процессов кристаллизации (100%) в обоих видах прекурсоров.

Примечательно, что для порошка ПТК/ $Ni(0,02M)$  на начальной стадии кристаллизации интенсивно формируются кристаллы  $TiO_2$  (анатаз), размер которых, при расчете по формуле Шеррера, составляет около 20 нм. Присутствует также слабый рефлекс при угле  $2\theta$  равном 33°, который можно отнести к появлению небольшого количества наноразмерным кристаллов  $NiTiO_3$ . Нанокристаллы анатаза, видимо, выступают в качестве зародышей для последующей кристаллизации голландитоподобного твердого раствора при более высоких температурах.

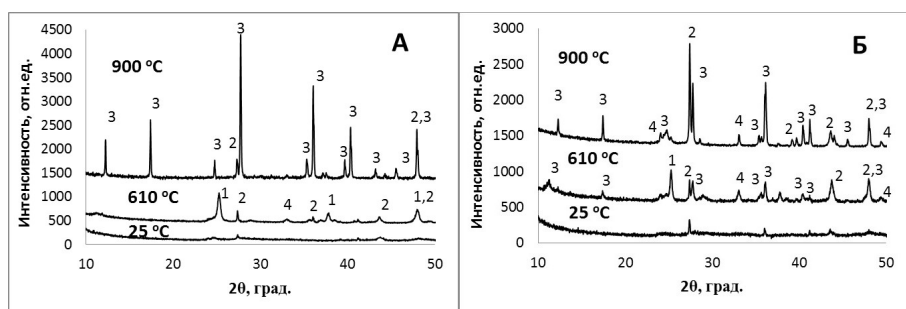


Рисунок 4 - Влияние температуры изотермической обработки на фазовый состав продуктов, полученных на основе порошков

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6.5>

Примечание: А – ПТК/Ni(0,02M), Б – ПТК/Ni(0,04M); 1 – TiO<sub>2</sub> (анатаз), 2 – TiO<sub>2</sub> (рутил), 3 – голландитоподобный твердый раствор, 4 – NiTiO<sub>3</sub>

В то же время в случае порошка ПТК/Ni(0,04M), имеющего более высокое содержание NiO, процесс кристаллизации начинается при более низкой температуре и протекает более интенсивно. При этом одновременно начинается формирование трех основных кристаллических фаз (TiO<sub>2</sub>, NiTiO<sub>3</sub>, голландит). Содержание NiTiO<sub>3</sub> в полученном продукте при увеличении температуры до 900 °С практически не изменяется, а интенсивность рефлексов TiO<sub>2</sub> (рутил) и голландитоподобного твердого раствора – растет. Можно предположить, что последующий рост содержания рутила связан с частичным растворением голландита в расплаве, который, для этого вида ПТК/Ni, согласно данным ДСК, образуется при T~790 °С. По мере растворения голландита, химический состав расплава изменяется и при последующем охлаждении из него кристаллизуется не только голландит, но и рутил, избыток же K<sub>2</sub>O локализуется в остаточной стеклофазе.

Анализ полученных данных показывает, что механизм фазообразования в исследуемой системе в ходе нагрева зависит от химического состава ПТК/Ni.

Термическая обработка порошков ПТК, модифицированных в растворах с [Ni] > 0,01M, после выделения физически сорбированной и структурной воды в интервале температур 100-500 °С, приводит к кристаллизации квазиаморфной структуры прекурсора. В интервале температур 590-790 °С, не зависимо от химического состава ПТК/Ni, процесс кристаллизации начинается с формирования наноразмерных кристаллов анатаза (TiO<sub>2</sub>), которые в дальнейшем выступают в качестве зародышей для формирования различных кристаллических фаз. При относительно низком содержании [NiO], некоторые из этих зародышей в ходе нагрева преобразуются в относительно крупноразмерные кристаллы анатаза, которые, с ростом температуры, трансформируются в рутильную форму диоксида титана, другие же выступают зародышами при формировании кристаллов голландитоподобного твердого раствора.

По мере увеличения содержания никеля в составе ПТК/Ni, максимум экзотермического пика, соответствующего кристаллизационным процессам, постепенно смещается в область более низких температур. Данный факт можно связать с тем, что при увеличении [NiO] в исследуемой системе зародышеобразование кристаллов происходит не только за счет формирования наноразмерных кристаллов TiO<sub>2</sub> (анатаз), но и NiTiO<sub>3</sub> (рис. 4).

Дальнейшее поведение системы при нагреве, также зависит от [NiO]. Для ПТК/Ni (0,02M) избыток никеля, относительно стехиометрии голландитоподобного твердого раствора, – невелик, и наноразмерные кристаллы NiTiO<sub>3</sub>, также как и кристаллы анатаза преимущественно выступают в качестве зародышей для последующего формирования K<sub>1,46</sub>Ti<sub>7,2</sub>Ni<sub>0,8</sub>O<sub>16</sub>., являющегося доминирующей кристаллической фазой в составе конечного продукта. Но при более высокой концентрации [NiO] (прекурсоры, полученные при использовании растворов с [Ni] ≥ 0,04M), значительная часть зародышей кристаллов NiTiO<sub>3</sub>, продолжает расти, существенно увеличивая присутствие этой кристаллической фазы в конечном продукте. А в порошке ПТК/Ni, полученном с использованием децимолярного раствора сульфата никеля, содержание никеля оказывается настолько большим, что в системе, наряду с рутилом, формируется никельсодержащий псевдорутил (Ti<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> (см. рис. 2).

Результаты изоконверсионного анализа, проведенного с использованием данных дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 5-8) подтверждают рассмотренный механизм кристаллизации. На начальной стадии процесса (10%) относительно легко протекает процесс зародышеобразования с формированием наноразмерных кристаллов TiO<sub>2</sub> (анатаз) и величина энергии активации кристаллизации - относительно невелика (E<sub>a</sub> = 301 кДж/моль). После завершения стадии формирования зародышей при последующем переходе на стадию роста кристаллов (диффузионная кинетика) значение E<sub>a</sub> увеличивается до 390 кДж/моль (α = 20%). Однако дальнейший рост температуры стимулирует формирование новых видов зародышей кристаллов в форме NiTiO<sub>3</sub>. В результате эффективная энергия активации сложного многостадийного процесса кристаллизации постепенно снижается, достигая на завершающей стадии величины 108 кДж/моль (рис. 6).

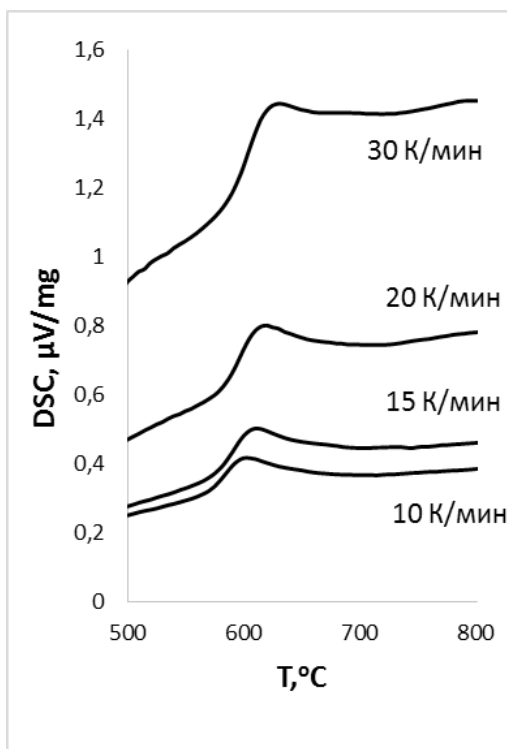


Рисунок 5 - Кривые ДСК, полученные при различных скоростях нагрева порошка ПТК/Ni(0,02M)  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6.6>



Рисунок 6 - Зависимость энергии активации процесса кристаллизации прекурсора от степени кристаллизации, полученная по результатам изоконверсионного анализа  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6.7>

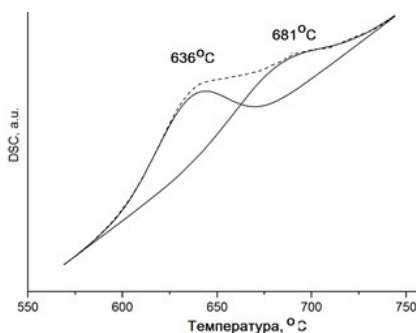


Рисунок 7 - Преобразование Лоренца данных ДСК при  $V = 10$  К/мин  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6.8>

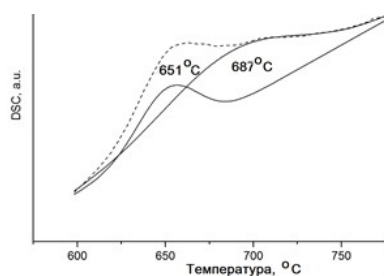


Рисунок 8 - Преобразование Лоренца данных ДСК при  $V = 20$  К/мин  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6.9>

Таким образом, ассиметричный экзотермический пик на полученных кривых ДСК можно рассматривать как суперпозицию двух симметричных пиков (преобразование Лоренца): низкотемпературного с максимумом при  $T = 630$ - $650$  °С, соответствующего кристаллизации голландитоподобного твердого раствора на зародышах кристаллов анатаза ( $\text{TiO}_2$ ); и высокотемпературного с максимумом при  $T = 680$ - $690$  °С, соответствующего формированию кристаллов голландитоподобного твердого раствора на зародышах  $\text{NiTiO}_3$ . В зависимости от скорости нагрева вклад первого и второго вариантов кристаллизационного процесса может быть различен. Чем ниже скорость нагрева, тем выше роль первого варианта механизма кристаллизации (рис. 7 и 8). Это позволяет, при синтезе порошков голландитоподобных твердых растворов, рекомендовать нагрев ПТК/ $\text{Ni}$  с возможно большей скоростью, что позволит снизить содержание примесных кристаллических фаз ( $\text{TiO}_2$ ).

В качестве подтверждения рассмотренного механизма кристаллизации порошков ПТК/ $\text{Ni}$ , предусматривающего рост кристаллов голландитоподобных твердых растворов на зародышах  $\text{TiO}_2$  и  $\text{NiTiO}_3$ , можно отметить тот факт, что прямой синтез голландитоподобных твердых растворов в системе  $\text{K}_2\text{O}(\text{BaO})\text{-Me}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$  традиционно проводится при более высоких температурах (до  $1250$  °С) [12], [22], [23].

### Заключение

На основании проведенного исследования термического поведения порошков базового полтитаната калия, модифицированных в водных растворах сульфата никеля различной концентрации (ПТК/ $\text{Ni}$ ), можно сделать следующие выводы:

1. Концентрация водного раствора сульфата никеля, использованного для модифицирования, влияет на химический состав и морфологию частиц полученного порошка ПТК/ $\text{Ni}$ , а также на фазовый состав продукта его термической обработки ( $900$  °С, 2ч);

2. При увеличении концентрации раствора сульфата никеля в составе ПТК/ $\text{Ni}$  увеличивается  $[\text{NiO}]$  и  $[\text{H}_2\text{O}]$  и снижается  $[\text{K}_2\text{O}]$ , что приводит к изменению характера его термического поведения;

3. При увеличении концентрации модифицирующего водного раствора, содержание голландитоподобного твердого раствора (ГТР) в составе полученного продукта достигает максимальной величины ( $\sim 97$  мол.%) при  $[\text{Ni}] = 0,02\text{M}$ . При дальнейшем увеличении концентрации модифицирующего раствора, содержание ГТР в продукте термической обработки снижается и существенно растет содержание  $\text{TiO}_2$  и  $\text{NiTiO}_3$ ;

4. В ходе нагрева квазиаморфного порошка ПТК/ $\text{Ni}$ , его кристаллизация протекает в температурном интервале  $590$ - $740$  °С по двум механизмам, вклад которых определяется как химическим составом порошка, так и скоростью его нагрева;

5. Первый механизм, доминирующий при относительно низких температурах ( $590$ - $670$  °С), предполагает формирование зародышей кристаллов в форме  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и последующий рост на них либо кристаллов  $\text{TiO}_2$ , либо кристаллов ГТР (в зависимости от химического состава прекурсора). Второй механизм, проявляющийся при более высоких температурах ( $640$ - $740$  °С), предполагает зародышеобразование кристаллов в форме  $\text{NiTiO}_3$  и последующий рост на них либо кристаллов  $\text{NiTiO}_3$ , либо кристаллов голландитоподобного твердого раствора (также, в зависимости от химического состава прекурсора);



6. При увеличении скорости нагрева порошка ПТК/Ni, вклад второго механизма процесса кристаллизации увеличивается.

### Конфликт интересов

Не указан.

### Рецензия

Газетдинов Р.Р., Уфимский университет науки и технологий, Бирский филиал, Бирск, Российская Федерация  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6.10>

### Conflict of Interest

None declared.

### Review

Gazetdinov R.R., Ufa University of Science and Technology, Birk Branch, Birk, Russian Federation  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.136.6.10>

### Список литературы на английском языке / References in English

1. Herzog A. Novel Application of Ceramic Precursors for the Fabrication of Composites / A. Herzog, M. Thünemann, U. Vogt [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2005. — № 25(2-3). — P. 187-192. — DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.015.
2. Cheng S. A Dual-phase Ceramic Membrane with Extremely High H<sub>2</sub> Permeation Flux Prepared by Autoseparation of a Ceramic Precursor / S. Cheng, Y. Wang, L. Zhuang [et al.] // *Ang. Chem. Int. Ed.* — 2016. — № 55(36). — P. 10895-10898. — DOI:10.1002/anie.201604035.
3. Gorokhovskiy A.V. Modified Amorphous Layered Titanates as Precursor Materials to Produce Heterostructured Nanopowders and Ceramic Nanocomposites / A.V.Gorokhovskiy, E.V. Tretyachenko, J.I. Escalante-Garcia [et al.] // *J. Alloy. Compd.* — 2014. — № 586. — P. S494-S497. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.10.054.
4. Sanchez-Monjaras T. Molten Salt Synthesis and Characterization of Potassium Polytitanate Ceramic Precursors with Varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O Molar Ratios / T. Sanchez-Monjaras, A. Gorokhovskiy, J.I. Escalante-Garcia // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2008. — № 91. — P. 3058-3065. — DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x.
5. Tretyachenko E.V. Adsorption and Photo-catalytic Properties of Layered Lepidocrocite-like Quasi-amorphous Compounds Based on Modified Potassium Polytitanates / E.V. Tretyachenko, A.V. Gorokhovskiy, G.Y. Yurkov [et al.] // *Particuology.* — 2014. — № 17. — P. 22-28. — DOI: 10.1016/j.partic.2013.12.002.
6. Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis / A. Corma // *Chem. Rev.* — 1997. — № 97. — P. 2373-2420. — DOI: 10.1021/cr960406n.
7. Soler-Illia G.J. de A.A. Chemical Strategies to Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures / G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau [et al.] // *Chem. Rev.* — 2002. — № 102. — P. 4093-4138. — DOI: 10.1002/chin.200303279.
8. De Vos D.E. Ordered Mesoporous and Microporous Molecular Sieves Functionalized with Transition Metal Complexes as Catalysts for Selective Organic Transformations / D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels [et al.] // *Chem. Rev.* — 2002. — № 102. — P. 3615-3640. — DOI: 10.1021/cr010368u.
9. Sakao M. Lithium Insertion and Extraction Properties of Hollandite-type K<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> with Different K Content in the Tunnel Space / M. Sakao, N. Kijima, J. Akimoto [et al.] // *Solid State Ionics.* — 2013. — № 243. — P. 22-29. — DOI: 10.1016/j.ssi.2013.04.013.
10. Lin Y. Preparation of Core/Shell Structured NiO-based Ceramics and Their Dielectric Properties / Y. Lin, L. Jiang, R. Zhao [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2005. — № 38. — P. 1615-1620. — DOI: 10.1088/0022-3727/38/10/017.
11. Jana P.K. Maxwell-Wagner Polarization Mechanism in Potassium and Titanium Doped Nickel Oxide Showing Giant Dielectric Permittivity / P.K. Jana, S. Sarkar, B.K. Chaudhuri // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2007. — № 40. — P. 556-560. — DOI: 10.1088/0022-3727/40/2/033.
12. Moetakef P. Synthesis and Crystal Chemistry of Microporous Titanates K<sub>x</sub>(Ti,M)<sub>8</sub>O<sub>16</sub> Where M = Sc-Ni / P. Moetakef, A.M. Larson, B.C. Hodges [et al.] // *J. Solid State Chem.* — 2014. — № 220. — P. 45-53. — DOI: 10.1016/j.jssc.2014.08.012.
13. Besprozvannykh N.V. Synthesis and Physicochemical Properties of Complex Oxides K<sub>2</sub>Me<sub>x</sub>Ti<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub> (Me = Mg, Ni, Al) of Hollandite Structure / N.V. Besprozvannykh, O.Y. Sinel'shchikova, N.A. Morozov [et al.] // *Rus. J. Appl. Chem.* — 2020. — № 93. — P. 1132-1138. — DOI: 10.1134/S1070427220080042.
14. Besprozvannykh N.V. Combustion Synthesis and Electrophysical Properties of Hollandites of the System K<sub>2</sub>O-MeO-TiO<sub>2</sub> (Me = Mg, Ni, Cu) / N.V. Besprozvannykh, O.Y. Sinel'shchikova, N.A. Morozov [et al.] // *Ceram. Int.* — 2022. — № 48(17). — P. 24283-24289. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.04.048.
15. Wang Z. Hollow tubular potassium magnesium titanate with high thermal stability / Z. Wang, M. Chen, H. Liu [et al.] // *Mat. Lett.* — 2018. — № 218. — P. 245-248. — DOI: 10.1016/j.matlet.2018.02.019.
16. Gorokhovskiy A.V. Preparation and Dielectric Properties of Ceramics Based on Mixed Potassium Titanates with the Hollandite Structure / A.V. Gorokhovskiy, E.V. Tretyachenko, V.G. Goffman [et al.] // *Inorg. Mat.* — 2016. — № 52(6). — P. 587-592. — DOI: 10.1134/S0020168516060042.
17. Gorshkov N. Synthesis of the hollandite-like copper doped potassium titanate high-k ceramics / N. Gorshkov, M. Vikulova, M. Gorbunov [et al.] // *Ceram. Int.* — 2021. — № 47. — P. 5721-5729. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.10.158.
18. Gorokhovskii A.V. Potassium polytitanates intercalated with nickel ions and their thermal transformations / A.V. Gorokhovskiy, I.D. Kosobudskii, E.V. Tretyachenko [et al.] // *Rus. J. Inorg. Chem.* — 2011. — № 56. — P. 1693-1697. — DOI: 10.1134/S0036023611110088.
19. Kameda T. Synthesis of hydrotalcite using magnesium from seawater and dolomite / T. Kameda, T. Yoshioka, M. Uchida [et al.] // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci.* — 2000. — № 341. — P. 407-412. — DOI: 10.1080/10587250008026173.

20. Gorshkov N.V. High-Temperature Engineering Ceramic Based on Complex Titanates Having a Hollandite Structure / N.V. Gorshkov, V.G. Goffman, A.S. Khoryukov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — № 57. — P. 413-416. — DOI: 10.1007/s11148-016-9995-5.
21. Joraid A.A. Estimating the activation energy for the non-isothermal crystallization of an amorphous Sb<sub>9.1</sub>Te<sub>20.1</sub>Se<sub>70.8</sub> alloy // *Thermochim. Acta.* — 2007. — № 456. — P. 1-6. — DOI: 10.1016/j.tca.2007.01.023.
22. Bailey D. J. Synthesis and characterization of the hollandite solid solution Ba<sub>1.2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2.4-x</sub>Ti<sub>5.6+x</sub>O<sub>16</sub> for partitioning and conditioning of radiocaesium / D.J. Bailey, M.C. Stennett, A.R. Mason [et al.] // *J. Nucl. Mater.* — 2018. — № 503. — P. 164-170. — DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.03.005.
23. Reguir E.P. Pb-bearing hollandite-type titanates: A first natural occurrence and reconnaissance synthesis study / E.P. Reguir, A.R. Chakhmouradian, R.H. Mitchell // *Mineral. Mag.* — 2003. — № 67. — P. 957-965. — DOI: 10.1180/0026461036750153.