НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 11, с. 1230–1236

УДК 667.622.1

ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА И ФОСФАТА ТИТАНА(IV) ДЛЯ СОРБЕНТОВ

© 2020 г. Л. Г. Герасимова[1, *], А. И. Николаев[1], Е. С. Щукина[1], М. В. Маслова[1], Ю. Г. Киселев[1]

[1]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ "Кольский научный центр Российской академии наук", Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: l.gerasimova@ksc.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.
После доработки 22.05.2020 г.
Принята к публикации 11.06.2020 г.

С использованием титанокремниевого прекурсора состава $SiO_2 \cdot TiO_2 \cdot xH_2O$, выделенного путем солянокислотной обработки техногенного отхода обогащения апатито-нефелиновой руды, получен гибридный композит, состоящий из кремнезема, играющего роль матрицы для функционального наполнителя -α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (КФТ). Основой синтеза является жидкофазное взаимодействие прекурсора с фосфорной кислотой. Показано, что предпочтительна последовательность этапов, начинающаяся с механической активации компонентов прекурсора с их фазовыми превращениями. Комбинацией последующей термической обработки фосфорной кислотой различной концентрации в условиях атмосферы и в автоклаве выявлены условия протекания химических реакций, в результате которых изменяются состав, строение и, соответственно, сорбционная активность конечного продукта по отношению к катионам цезия и стронция. Синтезированный гибридный неорганический материал может эффективно использоваться для очистки жидких стоков от радионуклидов и катионов цветных тяжелых металлов. Разработанная технология значительно превосходит известные варианты по экономическим и экологическим показателям.

Ключевые слова: гибридные композиты, матрица, функциональный наполнитель, механоактивация, кремнезем, рутил, сорбент

DOI: 10.31857/S0002337X20110019

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные композиционные материалы находят все более широкое применение при производстве продуктов с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками [1]. Зачастую в их состав входят кристаллические наполнители и аморфная матрица. Наполнитель определяет функциональность материала, а матрица обеспечивает гомогенность состава, устойчивость к различным вариантам внешнего воздействия [2].

Говоря о сорбентах, в частности содержащих фосфат титана(IV), следует отметить их широкое использование в технологиях очистки жидких стоков от токсичных элементов и радионуклидов. Производство этого вида продукции практически отсутствует в России, за исключением небольших установок, работающих в режиме предварительного заказа. Таким образом, актуален вопрос о получении сорбентов, в частности титансодержащих, потребность в которых на сегодняшний день с учетом острых экологических проблем значительна. Исследования в области синтеза и изучения свойств таких сорбентов проводятся давно и достаточно интенсивно. Это связано с тем, что они имеют определенные преимущества по сравнению с традиционными материалами, в частности с органическими смолами, поскольку обладают более высокой обменной емкостью, устойчивостью к химическому и радиационному воздействию, хорошо совмещаются с матрицами для захоронения.

Структура титанофосфатных сорбентов и, соответственно, их функциональные свойства, в частности сорбционная способность, зависят от условий синтеза титанофосфатного прекурсора (температуры, кислотности среды, продолжительности др.). Чаще всего синтез прекурсора осуществляется методом осаждения из растворов солей титана(IV), в которые вводится ортофосфорная кислота [3, 4]. Другой способ основан на обработке свежеосажденного гидроксида титана(IV) ортофосфорной кислотой [5]. Используется также золь–гель-метод [6–8]. Для повышения сорбционной способности в последние годы применяют темплатный метод синтеза [9, 10], который позволяет получать фосфаты титана мезапористой структуры.

Таблица 1. Химический состав ТКО в расчете на оксиды

Содержание, мас. %							
TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	Fe_2O_3	Nb_2O_5	CaO	ППП
49.4	37.2	0.45	0.25	0.16	0.34	0.08	10.1%

Примечание. ППП – потери воды (связанной и свободной) и других летучих примесей, в частности хлорсодержащих.

Синтез заключается в гидролизе и поликонденсации титановых соединений в присутствии органического темплата, в качестве которого используются поверхностно-активные вещества, эмульсии полимеров, органические амины. Образующиеся полигидроксокомплексы титана(IV) организуются вокруг органического темплата и после его удаления трансформируются в материал с упорядоченным размером пор [11, 12]. В зависимости от условий осаждения можно получать аморфные или кристаллические продукты с различным отношением титана и фосфора и различной структурой.

Значительно меньшее внимание в литературе уделено титанофосфатным сорбентам, содержащим дополнительно активную добавку в качестве матрицы, которая помимо своей основной функции выполняет роль связующего компонента при формировании гранул [13, 14]. При этом отмечается, что потери сорбционных свойств гранул по сравнению с порошкообразным материалом составляют 10–15%. В работе [15] приведены данные по способам введения кренийсодержащей добавки в титанофосфатный прекурсор и по условиям промывки композиционной пасты перед ее гранулированием.

Цель настоящей работы заключается в исследовании условий синтеза гибридного композита в виде кремнийсодержащего фосфата титана (**КФТ**) с использованием нового титансодержащего прекурсора, выделенного из техногенного сырья, а также в изучении его состава, строения и сорбционных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза КФТ использовали не сульфатные растворы титана(IV), как в большинстве известных способов, а малогидратированный титанокремниевый осадок (**ТКО**), выделенный при взаимодействии сфена и соляной кислоты. Минерал сфен является техногенным отходом обогащения природных апатито-нефелиновых руд. Его состав отвечает формуле $CaTiSiO_5$, а выделяемый из отходов концентрат содержит до 32 мас. % TiO_2 [16]. Для получения ТКО использовали измельченный сфеновый концентрат (далее сфен) и 31.5%-ную соляную кислоту (квалификация “ч.”). Расход компонентов соответствовал соотношению массы концентрата (Т) к объему кислоты (Ж), равному 1 : 3.

Компоненты смешивали и выдерживали при перемешивании в режиме кипения в течение 12–15 ч [17]. В указанных условиях происходит выщелачивание титана и кремния в солянокислотную жидкую фазу с последующим формированием ТКО. Кальций благодаря высокой растворимости в указанных условиях остается в жидкой фазе. Осадок отмывали водой от “кислого” маточного раствора и сушили в течение 24 ч на воздухе. Полученный при этом белый порошкообразный материал, по данным РФА, состоял из двух фаз: кристаллического рутила и рентгеноаморфного кремнезема $SiO_2 \cdot TiO_2 \cdot xH_2O$ (рис. 1а). По данным термографического анализа, общие потери составляют примерно 10 мас. % (рис. 1б). Два пика принадлежат потерям воды (65 и 129.7°C), а третий (550°C) относится к формированию кристаллической структуры диоксида титана. Частицы твердой фазы, которая формируется в системе TiO_2–SiO_2–CaO–HCl с высокой концентрацией кислоты, имеют оболочковое строение [18]. Ядром служат частицы аморфного кремнезема, а оболочкой – кристаллы диоксида титана (рис. 1в). Не исключается присутствие индивидуальных фаз, в частности кремнезема.

Химический состав ТКО определяли с помощью спектроскана MAKC-G-V. Потери массы образца устанавливали после его прокаливания в течение 3 ч в муфельной печи при 850°C (табл. 1).

Порошок ТКО использовали для синтеза гибридного продукта КФТ. Ранее композиционный сорбент получали путем введения жидкого стекла в сульфатный раствор титана(IV) с последующей добавкой фосфорной кислоты [13, 14]. Образующийся при этом аморфный осадок плохо отделяется от жидкой фазы, а его промывка требует значительного расхода очищенной воды, которая уходит в стоки. Другой сырьевой источник выбран с целью устранения перечисленных недостатков и получения КФТ, обладающего сорбционными свойствами.

Навеску промытого от “кислого” маточника ТКО измельчали в шаровой мельнице, полученный порошок имел размер частиц 0.3–20 мкм (рис. 2а). При использовании шаровой планетарной мельницы (механоактивация (**МА**)) дисперсность частиц порошка ТКО изменяется в пределах 0.3–1.5 мкм (рис. 2б). Размер частиц устанавливали с помощью лазерного дифракци-

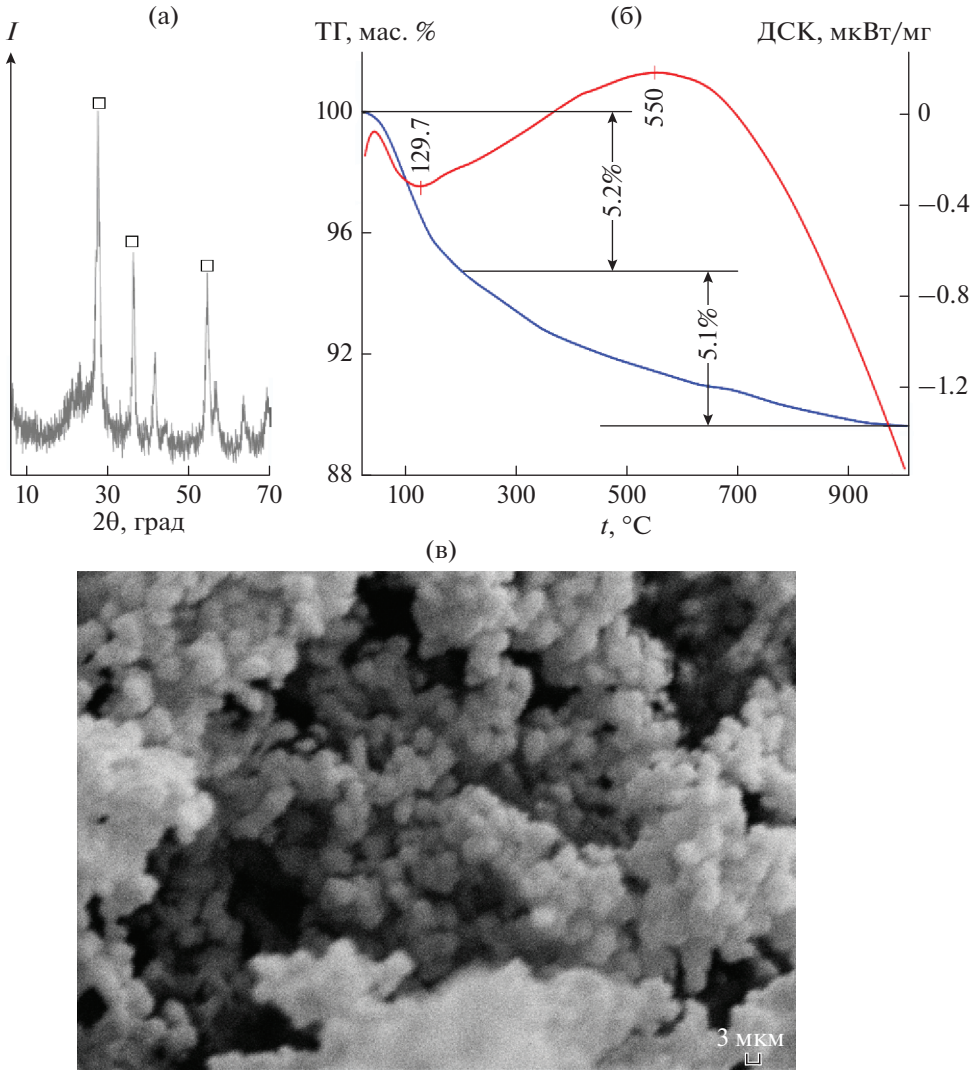


Рис. 1. Дифрактограмма ТКО (а), результаты термического анализа ТКО (б), СЭМ-изображение частиц ТКО (в).

онного анализатора размера частиц SHIMADZU SALD-201V.

В реакционную колбу с 50%-ной H_3PO_4 постепенно при перемешивании вводили порошок ТКО до достижения массового отношения TiO_2 : : P_2O_5 = 1 : 2. Процесс проводили при 20 и 50°C в течение 5–6 ч. Также процесс взаимодействия ТКО с фосфорной кислотой проводили в автоклаве при 110 и 130°C. Полученную при этом суспензию фильтровали, осадки промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили при 65–70°C. В указанных условиях термообработки удаляется только свободная вода. Структурные изменения КФТ исключаются.

Фазовый состав исходных, промежуточных и конечных образцов устанавливали с помощью дифрактометра SHIMADZU XRD-6000 и международной базы данных JCPDC-ICDD 2002. Для определения удельной поверхности образцов использовали MICROMERITICS FLOWSORB II 2300. Морфологию частиц изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips XL 30. Сорбционную емкость (E_c) по отношению к катионам Sr и Cs устанавливали в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 200 и продолжительности контактирования сорбента с очищаемым раствором в течение 24 ч. Содержание катионов в растворах после сорбции определяли на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены условия экспериментов и свойства образцов твердых фаз.

Данные РФА свидетельствуют о том, что ТКО без предварительной МА не взаимодействует с

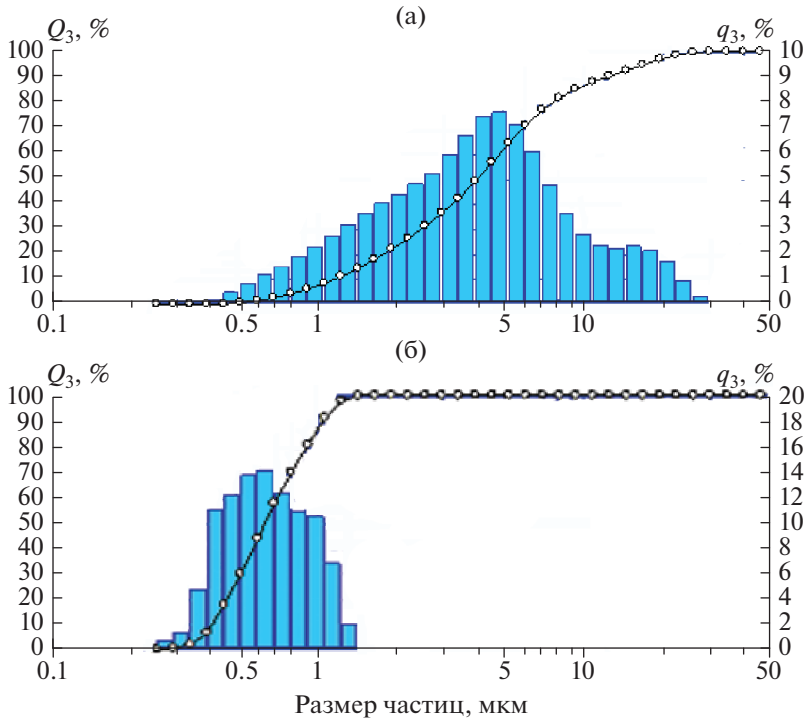
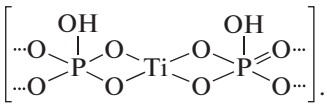


Рис. 2. Распределение частиц ТКО по размерам.

кислотой из-за низкой активности структурно-стабильного рутила, входящего в его состав. Повышение реакционной способности ТКО путем его предварительной активации в планетарной мельнице типа Pulverisette-7 (Fritsch, Germany) в течение 1 ч при отношении масса шаров : масса ТКО = 10 : 1 и при скорости вращения барабана 600 об./мин заметно проявилось на образце, полученном лишь при температуре 50°C, в составе которого наряду с рутилом идентифицирован кристаллический моногидрат гидрофосфата титана α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (рис. 3), который образуется по реакции

$$TiO_2 + 2H_3PO_4 = \downarrow Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O + H_2O.$$

Связь между титаном(IV) и фосфатными группами достаточно прочная, что обеспечивает формирование кристаллической структуры с плотной упаковкой титанофосфатных фрагментов:



Морфологические и фазовые превращения в различных оксидах во время их сухого измельчения даже в течение очень короткого времени (до 3–5 мин) наблюдали многие авторы [19–21]. В исследуемом случае МА ТКО приводит не только к уменьшению размера его частиц, о чем свиде-

Таблица 2. Поверхностные и сорбционные свойства синтезированных продуктов (50%-ная H_3PO_4, $TiO_2 : P_2O_5$ = = 1 : 2)

Образец	Условия получения КФТ	$S_{уд}$, м^2/г	E_c, мг/г	
			Sr (в исх. р-ре 1 г/л)	Cs (в исх. р-ре 1.5 г/л)
ТКО без МА	–	26.6	–	–
ТКО после МА	–	41.4	–	–
1	ТКО без МА, 20°C	24.6	20.0	8.0
2	ТКО после МА, 20°C	40.93	25.4	15.0
3	ТКО без МА, 50°C	32.8/65.8*	31.1/45.2*	22.1/33.4*
4	ТКО после МА, 50°C	77.02/85.9*	56.5/58.7*	35.0/38.9*

* Образцы КФТ после дополнительного измельчения в планетарной мельнице.

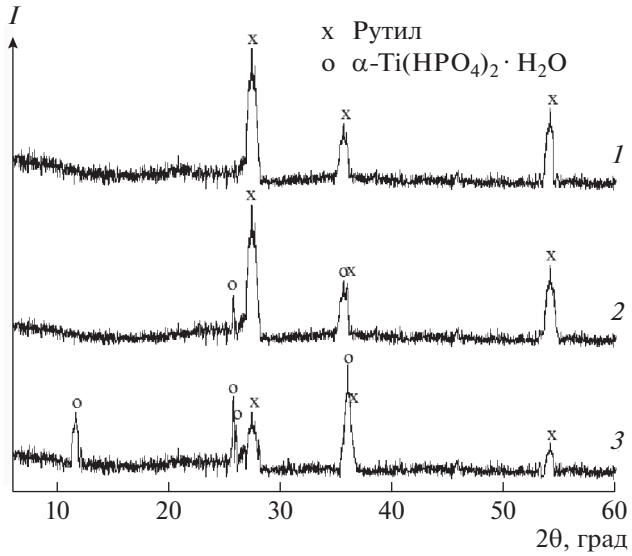


Рис. 3. Дифрактограммы образцов КФТ, полученных обработкой ТКО 50%-ной H_3PO_4: *1* – без МА, *2* – после МА при 20°С, *3* – после МА при 50°С (условия атмосферные).

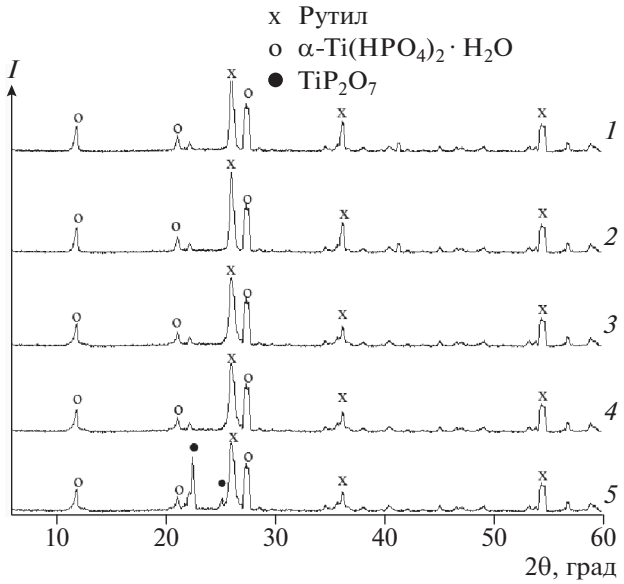


Рис. 4. Дифрактограммы образцов КФТ, полученных из ТКО в автоклаве по условиям опытов (табл. 3): *1* – № 1, *2* – № 2, *3* – № 6, *4* – № 7, *5* – после термообработки при 850°С.

тельствует повышение удельной поверхности на 30–40%, но и к морфологическим и микродеформационным изменениям кристаллических частиц рутила, что отмечено также в работе [22]. Поверхностный заряд, приобретенный в результате высокоэнергетического ударно-сдвигового воздействия на твердые частицы, способствует повышению степени конверсии рутила в титанофосфатные соединения при взаимодействии активированного порошка с H_3PO_4. Присутствие функциональных гидрофосфатных групп в конечном композиционном продукте обеспечивает его способность поглощать из растворов катионы Cs^+, Sr^{2+} за счет обменных процессов (образцы 3, 4 в табл. 2). Невысокое извлечение катионов на продукте, в котором отсутствуют гидрофосфатные группы, обусловлено, по-видимому, в основном поверхностной адсорбцией (образцы 1, 2 в табл. 2).

Классическим приемом повышения скорости химических реакций в гетерогенной системе, протекающих по диффузионному механизму, является повышение температуры [23]. Для реализации этих условий синтез проводили в автоклаве с фторопластовым вкладышем, в котором готовили смесь ТКО и 30%- или 50%-ной H_3PO_4 с массовым соотношением $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 1.5\text{-}2$, после чего выдерживали ее с перемешиванием в течение 6 ч при 110 и 130°С. По окончании процесса охлажденную суспензию фильтровали, осадок отмывали от кислого маточника и сушили при 65–70°С.

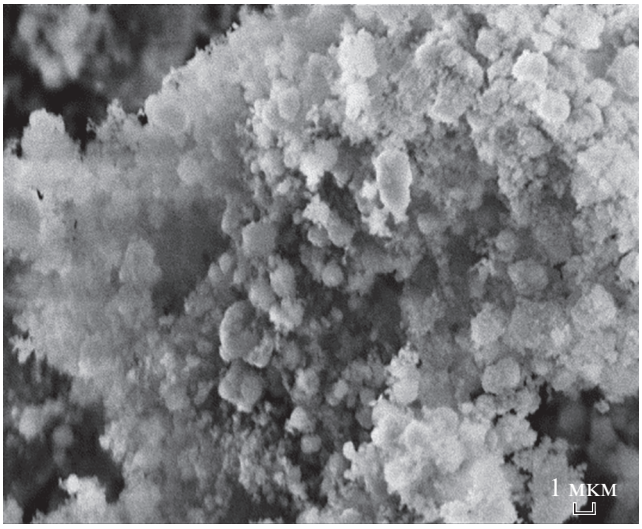
Рентгенофазовый анализ образцов КФТ, полученных в автоклаве, показал, что в составе их кристаллической фазы превалирует гидрофосфат титана $\alpha\text{-}Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, примесной фазой является рутил (рис. 4). В прокаленных при температуре 850°С образцах выявлена фаза пирофосфата, которая, как правило, формируется из гидрофосфата по схеме [14]

$$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O \xrightarrow[20-130^\circ C]{-H_2O} Ti(HPO_4)_2 \times$$
$$\times \xrightarrow[130-650^\circ C]{-H_2O} TiP_2O_7.$$

На формирование твердой фазы КФТ оказывают влияние параметры синтеза: температура процесса и концентрация кислотного реагента. При этом преобразованию в большей степени подвергается матрица – аморфная фаза кремнезема, частицы которой уплотняются за счет их дегидратации. При этом чем выше температура, тем воздействие условий синтеза на строение КФТ заметнее. Отмечено, что при снижении концентрации кислоты до 30% частицы КФТ имеют более рыхлую структуру по сравнению со структурой образцов, синтезированных с использованием 50%-ной H_3PO_4 (рис. 5). Это отражается на удельной поверхности, которая снижается в 3–5 раз (табл. 3).

Уплотнение матрицы затрудняет транспорт катионов к сорбционноактивной поверхности кристаллической фазы гидрофосфата титана, что является причиной снижения показателя E_c (образ-

(а)



(б)

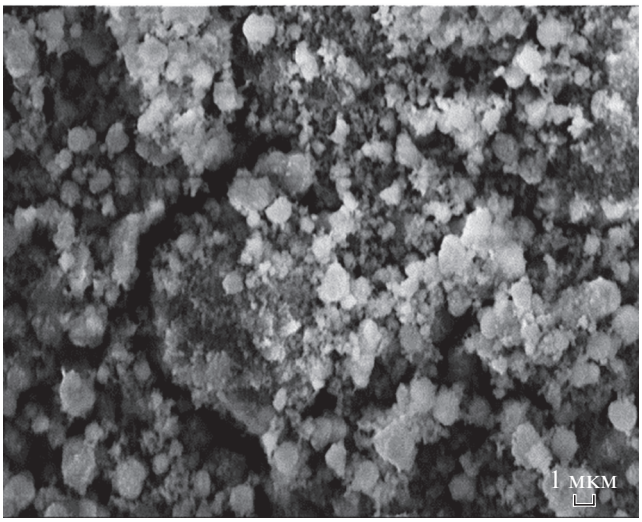


Рис. 5. СЭМ-изображения частиц КФТ, полученных в автоклаве: а – с 30%-ной H_3PO_4, б – с 50%-ной H_3PO_4.

цы 1–5 в табл. 3). При использовании для синтеза более разбавленной кислоты (30%-ной H_3PO_4) гидрофосфат титана, по-видимому, формируется в виде кристаллической и аморфной фаз [13]. Их соотношение зависит от температуры и при ее повышении увеличивается в пользу более плотно упакованного кристаллического гидрофосфата титана. Сорбционная активность образцов КФТ коррелирует с показателями их удельной поверхности (образцы 6–9 в табл. 3). МА ТКО перед его загрузкой в автоклав (образцы 1 и 10) способствует повышению интенсивности сорбционного процесса за счет повышения удельной поверхности композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием нового титансодержащего прекурсора, выделенного путем солянокислотной обработки техногенного отхода обогащения апатито-нефелиновой руды, удалось получить гибридный композит в виде кремнийсодержащего гидрофосфата титана: кремнезем + α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Основой синтеза является жидкофазное взаимодействие титанокремниевого осадка ($SiO_2 \cdot TiO_2 \cdot \cdot xH_2O$) с фосфорной кислотой.

Показано, что предпочтительна последовательность этапов, начинающаяся с МА оксидов с их поверхностными и фазовыми превращениями, которые впоследствии могут быть подвергнуты комбинации термической обработки фосфорной кислотой с протеканием химических реакций, изменяющих состав, строение и, соответственно, сорбционную активность конечного продукта по отношению к катионам цезия и стронция.

Разработанная технология значительно превосходит известные варианты по экономическим

Таблица 3. Поверхностные и сорбционные свойства продуктов, синтезированных в автоклаве

Образец	Условия получения КФТ	E_c, мг/г		$S_{уд}$ КФТ, $м^2/г$
		Sr (в исх. р-ре 1 г/л)	Cs (в исх. р-ре 1.5 г/л)	
	50%-ная H_3PO_4			
1	Без МА, 110°C, $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 2$	2	32	7.98
2	Без МА, 130°C, $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 2$	8	24	9.7
3	Без МА, 110°C, $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 1.5$	6	24	9.22
4	Без МА, 130°C, $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 1.5$	16	20	6.55
5	После МА, 110°C, $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 1.5$	18	44	12.4
	30%-ная H_3PO_4			
6	Без МА, 110°C, $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 2$	34	78	34.69
7	Без МА, 130°C, $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 2$	4	18	26.43
8	Без МА, 110°C, $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 1.5$	24	58	36.43
9	Без МА, 130°C, $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 1.5$	6	18	20.57
10	После МА, 110°C, $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 2$	48	83	42.5

и экологическим показателям. Синтезированный гибридный неорганический материал может эффективно использоваться для очистки жидких стоков от радионуклидов и катионов цветных тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bhatt J., Balachander N., Shekher S.* Synthesis of Nanostructured Al-Mg-SiO_2 Metal Matrix Composites Using High-Energy Bball Milling and Spark Plasma Sintering // J. Alloys Comp. 2012. V. 536. Supplement 1. P. S35–S40. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.062

2. *Гульбин В.Н., Колпаков Н.С.* Облегченные радиационно-защитные композиты // Наукоемкие технологии. 2014. № 3. С. 4–16.

3. *Ludmany A., Tokor G., Nady L.G.* Preparation, Qualification and Application of Titanium Phosphate Inorganic Sorbents // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. V. 45. № 6. P. 387–389.

4. *Димова Л.М.* Неорганические ионообменники. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2012. 62 с.

5. *Локшин Э.П., Иваненко В.И., Удалова И.А., Калинников В.Т.* Физико-химическое обоснование использования $TiOHPO_4$ для очистки жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 4. С. 357–361.

6. *Шарыгин Л.М., Калягина М.Л., Боровков С.И.* Золь–гель технология получения сферогранулированного фосфата циркония(IV) // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 2. С. 229–234.

7. *Бортун А.И., Малиновский Г.А., Хайнаков С.А., Беляков В.Н.* Амфотерные свойства ионитов на основе фосфатов титана и циркония с малым содержанием фосфора // Укр. хим. журн. 1990. Т. 59. № 1. С. 7–10.

8. *Hogarth Muir S.S., Whittaker A.K., Costa J.C., Drennan J., Lu G.Q.* Proton Conductivity Mechanism and the Stability of Sol-Gel Titanium Phosphates // Solid State Ionics. 2007. V. 177. № 39–40. P. 3389–3394. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.10.015

9. *Li X.S., Courtney A.R., Yantasee W., Mattigod S.V., Fryxell G.E.* Templated Synthesis of Mesoporous Titanium Phosphates for the Sequestration of Radionuclides // Inorg. Chem. Common. 2006. V. 9. № 3. P. 293–295. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2005.11.014

10. *Lin R., Ding Y.* A Review on the Synthesis and Applications of Mesostructured Transition Metal Phosphates // Materials. 2013. V. 6. № 1. P. 217–243. https://doi.org/10.3390/ma6010217

11. *Imhof A., Pine D.J.* Oderedmacroporous Materials by Emulsion Templating // Nature. 1997. V. 389. № 6654. P. 948–951.

12. *Harrison W.T.A.* Templated Inorganic Networks: Recent Development // Curr. Opinion Solid State Mater. Sci. 2002. V. 6. № 5. P. 407–413. https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00110-9

13. *Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф.* Функциональная роль аморфного кремнезема в составе композиционного титанофосфатного сорбента // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 1. С. 90–98.

14. *Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Коновалова Н.В.* Влияние кремниевой кислоты на состав и свойства материала на основе композиционного фосфата титана // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 309–317.

15. *Gerasimova L.G., Shchukina E.S., Maslova M.V., Nikolaev A.I., Pleshakov Yu.V.* Optimizing the Technology of Titanium Phosphate Adsorbent Synthesis from Sulfate-Containing Titanium(IV) Solutions // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. P. 903–908. https://doi.org/10.1134/S0040579518050123

16. *Брыляков Ю.Е., Николаев А.И., Герасимова Л.Г.* Перспективные направления технологии переработки концентратов комплексного обогащения апатито-нефелиновых руд // Горный журн. 2009. № 9. С. 62–65.

17. *Герасимова Л.Г., Петров В.Б., Быченя Ю.Г., Охрименко Р.Ф.* Изучение взаимодействия сфена с соляной кислотой // Хим. технология. 2005. № 9. С. 26–28.

18. *Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С.* Получение титансодержащих продуктов при солянокислотной переработке сфена и перовскита // Хим. технология. 2009. № 11. С. 674–680.

19. *Michel D., Mazerolles L., Berthet P., Gaffet E.* Nanocrystalline and Amorphous Oxide Powders Prepared by High-Energy Ball-Milling // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1995. V. 32. № 7–8. P. 673–682.

20. *Bégin-Colin S., Le Caër G., Zandona M., Bouzy E., Malaman B.* Influence of the Nature Of Milling Media on Phase Transformations Induced by Grinding in Some Oxides // J. Alloys Compd. 1995. V. 227. № 2. P. 157–166. https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01596-5

21. *Šepelák V., Bégin-Colin S., Le Caër G.* Transformation in Oxides Induced by High-Energy Ball-Milling // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 39. P. 11927–11948. https://doi.org/10.1039/C2DT30349C

22. *Кузьмич Ю.В., Герасимова Л.Г., Щукина Е.С.* Структурные преобразования TiO_2 при механоактивации и последующем отжиге // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 165–172. https://doi.org/10.31857/S0002337X20020098

23. *Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.* Основы физической химии. М.: Лаборатория знаний, 2019. 348 с.