

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Курносенко Сергей Алексеевич

Новые фотокатализаторы процессов генерации водорода на основе слоистых перовскитоподобных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
Зверева Ирина Алексеевна

Санкт-Петербург

2024

Оглавление

Введение	6
1. Литературный обзор	22
<i>1.1. Основы гетерогенного фотокатализа</i>	<i>22</i>
1.1.1. Понятие и классификация фотокаталитических реакций.....	23
1.1.2. Механизм и термодинамические критерии протекания фотокаталитических реакций.....	25
1.1.3. Фотокаталитическая активность и методы её оценки.....	28
1.1.4. Ключевые параметры фотокатализаторов, определяющие их активность	30
1.1.4.1. Ширина запрещённой зоны и положение краёв зон	30
1.1.4.2. Дополнительная фотосенсибилизация	33
1.1.4.3. Удельная площадь поверхности	34
1.1.4.4. Степень кристалличности.....	36
1.1.4.5. Пространственное разделение реакционных центров	37
1.1.5. Влияние условий проведения реакции на фотокаталитическую активность ..38	38
1.1.5.1. Концентрация реагентов	39
1.1.5.2. Концентрация фотокатализатора	40
1.1.5.3. pH реакционного раствора.....	41
1.1.5.4. Температура	42
1.1.5.5. Спектральный состав и интенсивность излучения	43
1.1.6. Создание композитных фотокатализаторов	45
1.1.6.1. Композиты полупроводник–металл	45
1.1.6.2. Композиты на основе двух полупроводников	47
1.1.7. Фотокаталитическое получение водорода: проблемы и перспективы	51
<i>1.2. Фотокатализаторы на основе слоистых перовскитоподобных оксидов</i>	<i>54</i>
1.2.1. Структура и классификация слоистых перовскитоподобных оксидов	55
1.2.2. Химические свойства слоистых перовскитоподобных оксидов	57
1.2.3. Роль межслоевого пространства в фотокатализе.....	61
1.2.4. Органо-неорганические производные слоистых перовскитоподобных оксидов	63
1.2.4.1. Интеркаляция и графтинг органических соединений.....	64
1.2.4.2. Органо-неорганические производные как фотокатализаторы.....	67
1.2.5. Нанослои слоистых перовскитоподобных оксидов.....	69
1.2.5.1. Расщепление слоистых перовскитоподобных оксидов на нанослои	69
1.2.5.2. Перовскитные нанослои как фотокатализаторы	71
1.2.6. Структурно-химические особенности и фотокаталитические свойства титанатов $A'LnTiO_4$ и $A'_2Ln_2Ti_3O_{10}$	73
1.2.6.1. Однослойные титанаты $A'LnTiO_4$	73
1.2.6.2. Трёхслойные титанаты $A'_2Ln_2Ti_3O_{10}$	76
<i>1.3. Заключение по результатам литературного обзора</i>	<i>77</i>

2. Экспериментальная часть.....	80
2.1. Условные обозначения.....	81
2.2. Синтез протонированных титанатов $H\text{LnTiO}_4$ и $H_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.....	81
2.3. Синтез органо-неорганических производных титанатов	83
2.3.1. Синтез аминных и спиртовых производных	83
2.3.2. Синтез производных с ароматическими модификаторами	85
2.4. Жидкофазное расщепление титанатов на нанослои	86
2.4.1. Разработка и оптимизация методики жидкофазного расщепления	86
2.4.2. Построение спектрофотометрических градуировочных зависимостей	88
2.4.3. Исследование устойчивости суспензий нанослоёв при изменении pH.....	89
2.4.4. Нанесение нанослоёв на подложки для микроскопии	90
2.4.5. Получение и пересборка нанослоёв для фотокаталитических исследований	91
2.5. Исследование фотокаталитической активности в реакциях генерации водорода	92
2.5.1. Устройство и принцип работы фотокаталитической установки.....	92
2.5.2. Измерение светового потока источников излучения	94
2.5.3. Постановка фотокаталитических экспериментов	97
2.5.3.1. Измерение фотокаталитической активности без сокатализатора	98
2.5.3.2. Измерение фотокаталитической активности с Pt как сокатализатором	99
2.5.3.3. Расчёт скорости и кажущейся квантовой эффективности реакций	100
2.5.3.4. Контроль устойчивости и состава реакционных суспензий	102
2.5.3.5. Изучение зависимости фотокаталитической активности от условий проведения реакции.....	103
2.6. Исследование устойчивости фотокатализаторов.....	103
2.6.1. Измерение активности в условиях длительного функционирования.....	103
2.6.2. Анализ структуры и состава после фотокатализа.....	104
2.7. Физико-химическая характеристика образцов	104
2.7.1. Инструментальные методы исследования.....	104
2.7.1.1. Рентгенодифракционный анализ	104
2.7.1.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния	105
2.7.1.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	105
2.7.1.4. Термогравиметрия	106
2.7.1.5. Элементный CHN-анализ	106
2.7.1.6. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	107
2.7.1.7. Атомно-эмиссионная спектроскопия	107
2.7.1.8. Спектроскопия диффузного отражения	107
2.7.1.9. Фотоэлектронная спектроскопия	108
2.7.1.10. Спектроскопия люминесценции с временным разрешением	108
2.7.1.11. Сканирующая электронная микроскопия	109
2.7.1.12. Просвечивающая электронная микроскопия.....	109
2.7.1.13. Атомно-силовая микроскопия.....	109
2.7.1.14. Измерение удельной площади поверхности.....	109

2.7.1.15. Динамическое светорассеяние	110
2.7.1.16. Лазерная гранулометрия	110
2.7.1.17. Спектрофотометрия.....	110
2.7.1.18. pH-метрия	111
2.7.2. Методики обработки экспериментальных данных.....	111
2.7.2.1. Обработка дифрактограмм и расчёт структурных параметров	111
2.7.2.2. Расчёт количественного состава фотокатализаторов	112
2.7.2.3. Расчёт ширины запрещённой зоны и потенциалов краёв зон.....	113
2.7.2.4. Расчёт среднего времени жизни люминесценции	114
3. Обсуждение результатов.....	115
3.1. Идентификация протонированных титанатов $H\text{LnTiO}_4$ и $H_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.....	115
3.2. Аминные и спиртовые производные титанатов как фотокатализаторы генерации водорода	117
3.2.1. Характеризация аминных и спиртовых производных.....	118
3.2.1.1. Структура и состав аминных и спиртовых производных	118
3.2.1.2. Область светопоглощения и потенциалы краёв зон	125
3.2.1.3. Средние времена жизни люминесценции	129
3.2.1.4. Морфология и удельная площадь поверхности	131
3.2.2. Фотокаталитическая активность аминных и спиртовых производных в реакциях генерации водорода.....	132
3.2.2.1. Активность производных $H\text{LnTiO}_4$ в 1% (мол.) водном растворе метанола.....	132
3.2.2.2. Активность производных $H_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в 1% (мол.) водном растворе метанола.....	137
3.2.2.3. Зависимость активности производных $H_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в водных растворах метанола от условий проведения реакции	142
3.2.2.4. Активность производных $H_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в 1% (мол.) водных растворах глюкозы и ксилозы	145
3.2.2.5. Активность производных $H_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в воде	149
3.2.3. Устойчивость аминных и спиртовых производных в условиях фотокатализа.....	150
3.2.4. Устойчивость и состав реакционных суспензий аминных и спиртовых производных	156
3.2.5. Факторы, определяющие фотокаталитическую активность органо-неорганических производных.....	160
3.2.6. Сравнение органо-неорганических производных титанатов с производными ниобатов $\text{NaNb}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$).....	162
3.3. Производные титанатов с ароматическими модификаторами как фотокатализаторы генерации водорода	165
3.3.1. Характеризация производных с ароматическими модификаторами	166
3.3.1.1. Структура и состав производных с ароматическими модификаторами .	166
3.3.1.2. Область светопоглощения и потенциалы краёв зон	168

3.3.2. Фотокаталитическая активность производных с ароматическими модификаторами в реакциях генерации водорода	170
3.3.3. Устойчивость производных с ароматическими модификаторами в условиях фотокатализа	175
3.4. Нанослои титанатов как фотокатализаторы генерации водорода	178
3.4.1. Результаты оптимизации методики жидкофазного расщепления	178
3.4.2. Устойчивость суспензий нанослоёв при изменении pH	183
3.4.3. Характеризация исходных и пересобранных нанослоёв	185
3.4.3.1. Структура, состав и морфология исходных нанослоёв	185
3.4.3.2. Структура и состав пересобранных нанослоёв	189
3.4.3.3. Область светопоглощения и потенциалы краёв зон	194
3.4.3.4. Средние времена жизни люминесценции	196
3.4.3.5. Морфология, удельная площадь поверхности и диспергируемость	197
3.4.4. Фотокаталитическая активность нанослоёв в реакциях генерации водорода	200
3.4.4.1. Активность нанослоёв HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в 1% (мол.) водном растворе метанола.....	200
3.4.4.2. Активность нанослоёв $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в 1% (мол.) водных растворах глюкозы и ксилозы	204
3.4.4.3. Активность нанослоёв $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в воде.....	205
3.4.5. Влияние метода пересборки на фотокаталитическую активность нанослоёв	206
3.4.6. Устойчивость и состав реакционных суспензий нанослоёв	209
3.4.7. Сравнение нанослоёв титанатов с нанослоями ниобатов $\text{HA}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (A = Ca, Sr)	210
3.5. Сравнительный анализ фотокатализаторов на основе органо-неорганических производных и нанослоёв слоистых перовскитоподобных оксидов	213
Заключение.....	215
Выводы.....	218
Список литературы.....	222
Благодарности.....	243

Введение

Актуальность темы

В условиях истощения запасов ископаемых видов топлива и ужесточения природоохранного законодательства водород рассматривается как один из наиболее перспективных источников энергии, выгодно отличающийся от традиционных аналогов экологичностью в использовании и высокой теплотворной способностью. Однако широко используемые на данный момент методы промышленного производства водорода (в частности, паровая конверсия углеводородов и газификация угля) крайне энергозатратны в связи с необходимостью создания высоких температур и опираются на непрерывно сокращающиеся запасы полезных ископаемых. Ввиду этого особую значимость приобретает разработка альтернативных методов получения водородного топлива, таких как фотокаталитическое разложение воды и водных растворов органических соединений, представляющих компоненты или продукты переработки растительной биомассы (биоспирты, углеводы и т.д.). В таких процессах задействуются общедоступные условно-бесплатные ресурсы в виде воды и солнечного излучения, а также возобновляемая растительная биомасса, составляющие которой сами по себе характеризуются относительно низкой теплотворной способностью, однако могут быть фотокаталитически переработаны с получением существенно более энергоёмкого водородного топлива, что в перспективе представляется эффективным решением как с экологической, так и с экономической точки зрения. Более того, фотокаталитическое получение водорода может одновременно служить методом очистки водных сред, если разлагаемые при этом органические соединения выступают в роли их загрязнителей.

Ввиду этого одним из активно развивающихся направлений современной химической науки является разработка новых фотокаталитически активных материалов для нужд водородной энергетики. Наиболее изученными на данный момент фотокатализаторами остаются материалы на основе простых полупроводниковых оксидов (TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , ZnO и других), однако их активность зачастую оказывается недостаточной для широкого практического применения ввиду интенсивной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, небольшой удельной поверхности и неспособности использовать видимый свет. В связи с этим в исследованиях последнего десятилетия особое внимание уделяется фотокатализаторам на основе слоистых

перовскитоподобных оксидов, высокая активность которых определяется как уникальной структурой перовскитного слоя, способствующей эффективному разделению электрон-дырочных пар, так и составом межслоевого пространства, рассматриваемого в качестве дополнительной реакционной зоны в фотокаталитическом процессе. Структурно-химические особенности данных объектов, отличающие их от неслоистых соединений, позволяют целенаправленно реализовывать такие подходы к созданию новых высокоэффективных фотокатализаторов генерации водорода, как модификация состава межслоевого пространства и жидкофазное расщепление на нанослои, систематическому изучению которых и посвящена настоящая работа.

Степень разработанности темы

Слоистые перовскитоподобные оксиды на протяжении двух последних десятилетий являются одним из интенсивно исследуемых классов гетерогенных фотокатализаторов, превосходящих по своей активности традиционные неслоистые материалы. Для дальнейшего улучшения их фотокаталитических свойств широко применяются методы катионного и анионного замещения в слое перовскита, межслоевого ионного обмена, создания композитов с частицами сокатализаторов и фотосенсибилизаторов, а также расщепления на нанослои.

В то же время в доступной литературе по слоистым перовскитоподобным фотокатализаторам генерации водорода имеется ряд существенных пробелов. Во-первых, за пределами публикаций соискателя остаётся фактически не освещённым вопрос исследования гибридных органо-неорганических фотокатализаторов – материалов, получаемых путём модификации межслоевого пространства слоистых перовскитоподобных оксидов органическими компонентами, которая, как будет показано далее, может приводить к увеличению фотокаталитической активности более чем на два порядка. Соответственно, остаются неизученными вопросы о взаимосвязи между составом межслоевой реакционной зоны и проявляемой активностью, а также о потенциальных трансформациях межслоевых модификаторов в условиях фотокатализа. Во-вторых, создание фотокатализаторов на основе перовскитных нанослоёв, несмотря на известную эффективность данного подхода, в достаточной мере изучено лишь для узкого круга слоистых оксидов, сравнительно легко поддающихся жидкофазному расщеплению (в частности, ниобатов Диона-Якобсона $\text{NaNb}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$)). В то же время

информация об активности нанослоёв других перспективных фотокатализаторов, таких как титанаты Раддлесдена-Поппера HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ или лантаноид), в литературе практически отсутствует. Кроме того, доступная литература не затрагивает принципиально важный вопрос о взаимосвязи между используемой формой перовскитных нанослоёв (исходные нанослои без пересборки и нанослои, пересобранные различными методами) и проявляемой фотокаталитической активностью. Как будет показано далее, используемая форма подобных фотокатализаторов сильно влияет на эффективность генерации водорода, причём характер данного влияния зависит в том числе от состава реакционного раствора. В-третьих, фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов практически не изучена в процессах получения водорода из растворов углеводов, являющихся одними из ключевых компонентов растительной биомассы.

Таким образом, несмотря на большое количество известных слоистых перовскитоподобных фотокатализаторов, некоторые перспективные подходы к управлению их фотокаталитической активностью (в частности, межслоевая органическая модификация и расщепление на нанослои) требуют отдельного подробного исследования.

Цель и задачи работы

Цель настоящей работы состоит в разработке и комплексном исследовании фотокатализаторов генерации водорода на основе органо-неорганических производных и нанослоёв слоистых перовскитоподобных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd). Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

1. Синтез аминных и спиртовых производных титанатов с различной длиной углеводородной цепи межслоевого органического модификатора по разработанным и оптимизированным соискателем методикам;
2. Синтез производных титанатов с ароматическими фотосенсибилизирующими модификаторами;
3. Получение исходных, а также пересобранных двумя способами (фильтрование, осаждение кислотой) нанослоёв титанатов по разработанным и оптимизированным соискателем методикам;

4. Физико-химическое исследование структуры, количественного состава, области поглощения, положения краёв энергетических зон, времени жизни люминесценции, морфологии и удельной площади поверхности полученных образцов;
5. Исследование кинетики фотоиндуцированного выделения водорода из водных растворов метанола, D-глюкозы, D-ксилозы, а также чистой воды под ультрафиолетовым и видимым излучением с использованием в качестве фотокатализаторов полученных органо-неорганических производных, нанослоёв и их композитов с наночастицами Pt как сокатализатора;
6. Исследование устойчивости и потенциальных структурно-химических трансформаций полученных фотокатализаторов в условиях функционирования;
7. Сравнительный анализ фотокатализаторов на основе органо-неорганических производных и нанослоёв титанатов между собой и с фотокатализаторами на основе ниобатов $\text{NaNb}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$), исследованными соискателем отдельно. Выявление основных факторов, влияющих на фотокаталитическую активность органо-неорганических производных и нанослоёв.

Методология

При выполнении экспериментальной части работы был задействован широкий круг синтетических подходов, физико-химических методов характеристики и кинетических методов исследования фотокаталитических реакций, а при интерпретации полученных данных использовались анализ, систематизация, обобщение, сравнение и другие общенаучные методы.

Исходные слоистые соединения синтезировались по высокотемпературной керамической технологии, а для последующего получения требуемых фотокатализаторов подвергались различным топомеханическим модификациям с применением подходов «мягкой химии»: ионного обмена, интеркаляции и графтинга органических соединений, жидкофазного расщепления на нанослои и их пересборки. Общехимическая характеристика полученных фотокатализаторов проводилась с применением рентгенодифракционного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, атомно-эмиссионной спектроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, термогравиметрии, элементного

СНН-анализа и других методов. Для установления области собственного поглощения и положения краёв энергетических зон фотокатализаторы исследовались методами спектроскопии диффузного отражения с преобразованием Кубелки-Мунка, а также фотоэлектронной спектроскопии. Средние времена жизни фотогенерированных носителей заряда оценивались по данным спектроскопии люминесценции с временным разрешением. Морфология образцов изучалась методами сканирующей, просвечивающей и атомно-силовой микроскопии, их удельная площадь поверхности определялась по многоточечному методу Брунауэра, Эммета и Теллера. Для контроля размеров частиц, а также устойчивости и состава суспензий фотокатализаторов использовались методы динамического светорассеяния, лазерной гранулометрии, спектрофотометрии и рН-метрии. Световой поток источников, используемых в фотокаталитических экспериментах, измерялся методом ферриоксалатной актинометрии. Исследование кинетики фотокаталитических реакций выделения водорода проводилось на специально разработанной лабораторной установке с газовым онлайн хроматографом. После проведения фотокаталитических измерений осуществлялась стандартная математическая обработка кинетических кривых с последующим расчётом скорости и кажущейся квантовой эффективности реакций, а также кратности возрастания скорости при добавлении сокатализатора. Концентрационная зависимость фотокаталитической активности рассматривалась в рамках стандартной модели Ленгмюра-Хиншельвуда для гетерогенного катализа. Устойчивость наиболее активных фотокатализаторов исследовалась как с точки зрения стабильности поддержания фотокаталитической активности, так и с точки зрения изменений в их структуре и составе, выявляемых с применением вышеуказанных физико-химических методов. Интерпретация фотокаталитических свойств проводилась с учётом литературных представлений о слоистых перовскитоподобных фотокатализаторах и, в частности, о вероятном функционировании их межслоевого пространства как дополнительной реакционной зоны в условиях фотокатализа.

Основные научные результаты

1. Успешно синтезировано и подробно охарактеризовано 60 органо-неорганических производных слоистых перовскитоподобных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), представляющих продукты интеркаляции первичных аминов,

графтинга спиртов и ароматических соединений в межслоевом пространстве. Установлено, что органическая модификация приводит к значительному расширению межслоевого пространства, пропорциональному размеру внедряемых компонентов. В аминных производных между неорганической матрицей и органическим компонентом реализуется ионное связывание, в спиртовых и содержащих ароматические модификаторы – ковалентное. Полученные производные содержат в среднем 0.4 единицы органического компонента в расчёте на протон исходного титаната, а также некоторое количество интеркалированной воды [224–226,230];

2. Установлено, что при образовании аминных и спиртовых производных оптическая ширина запрещённой зоны титанатов изменяется незначительно и длинноволновой край поглощения остаётся в области ближнего ультрафиолета [229,230], в то время как графтинг ароматических соединений приводит к его выраженному сдвигу в видимый диапазон;
3. Аминные и спиртовые производные титанатов систематически исследованы как фотокатализаторы генерации водорода из водно-органических смесей, а также чистой воды под ультрафиолетовым излучением. Показано, что органическая модификация межслоевого пространства является высокоэффективным подходом к повышению фотокаталитической активности, кратность возрастания которой достигает 117 раз. Наиболее активным из полученных образцов является модифицированное платиной этанольное производное $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \times \text{EtOH}/\text{Pt}$, в присутствии которого скорость (кажущаяся квантовая эффективность) выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола достигает $120 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (40.1%) [229,230];
4. Показано, что во многих случаях фотокаталитическая активность образцов в сериях аминных и спиртовых производных изменяется симбатно со степенью гидратации межслоевого пространства [229,230];
5. На примере выборочных органо-неорганических производных титанатов показано, что зависимости фотокаталитической активности от концентрации метанола, концентрации фотокатализатора и доли платинового сокатализатора проходят

- через максимум [231,232]. При этом оптимизация указанных параметров позволяет достигнуть активности $175 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (58%);
6. Установлено, что наиболее активные производные титанатов могут также служить эффективными фотокатализаторами генерации водорода из 1% (мол.) водных растворов D-глюкозы и D-ксилозы, проявляя активность до $14.3 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (6.0%) и $16.8 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (7.0%), соответственно [233]. При генерации водорода из чистой воды с использованием тех же производных достигается активность до $3.6 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (1.5%);
 7. Показано, что межслоевые органические модификаторы аминных и спиртовых производных претерпевают частичную деграцию в ходе фотокатализа в водно-органических средах, однако это не сказывается на активности соответствующих образцов, которая стабильно сохраняется на протяжении длительного времени, причём водород действительно выделяется из реакционного раствора [229,230,232];
 8. Установлено, что производные титанатов с ароматическими модификаторами способны функционировать как фотокатализаторы не только под ультрафиолетовым, но и под чисто видимым излучением. При этом наиболее активным и устойчивым является платинированное 4-фенилфенольное производное $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \times \text{PhPhOH}/\text{Pt}$, активность которого в реакции генерации водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола под чисто видимым светом с длиной волны 425 нм составляет $0.82 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (0.041%);
 9. Проанализированы возможные причины высокой фотокаталитической активности органо-неорганических производных. Основная из них состоит в том, что органические модификаторы расширяют межслоевую реакционную зону и тем самым существенно повышают её доступность для молекул реагентов. При этом, несмотря на частичную деграцию органических модификаторов, данная зона может оставаться расширенной по крайней мере до тех пор, пока фотокатализатор находится в реакционной среде, что и объясняет стабильно высокую активность [229,230,232];
 10. Разработана и оптимизирована высокоэффективная методика жидкофазного расщепления титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) на нанослой в водном

растворе гидроксида тетрабутиламмония, обеспечивающая концентрацию последних в суспензиях до 2.1 г/л и выход до 95% [245,246];

11. Успешно получены фотокатализаторы на основе исходных, а также пересобранных двумя различными методами (фильтрованием и осаждением кислотой) нанослоёв. Установлено, что расщепление с последующей пересборкой сопровождается уменьшением оптической ширины запрещённой зоны титанатов;
12. Установлено, что способ пересборки существенно влияет на физико-химические свойства нанослоёв. Фильтрованные нанослои, в отличие от осаждённых кислотой, содержат прочно связанные с поверхностью катионы тетрабутиламмония, демонстрируют увеличенные времена жизни люминесценции и легче диспергируются в водных средах, что обеспечивает большую величину удельной поверхности в суспензиях;
13. Фотокатализаторы на основе нанослоёв титанатов систематически исследованы в реакциях генерации водорода из водно-органических смесей, а также чистой воды под ультрафиолетовым излучением. Показано, что расщепление на нанослои приводит к увеличению активности титанатов до 88 раз. Наиболее перспективными являются платинированные фотокатализаторы на основе нанослоёв $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, активность которых в 1% (мол.) водных растворах метанола, D-глюкозы и D-ксилозы достигает $54.8 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (14.2%), $14.0 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (3.6%) и $17.1 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (4.4%), соответственно, а в чистой воде – $12.2 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (3.2%). При этом наибольшую активность в водном растворе метанола демонстрируют нанослои без пересборки, а в водных растворах углеводов – пересобранные фильтрованием. Нанослои, осаждённые кислотой, во всех случаях уступают по активности фильтрованным;
14. Установлено, что при прочих равных условиях фотокатализаторы на основе трёхслойных титанатов $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ существенно превосходят по активности образцы на основе однослойных соединений HLnTiO_4 [229,230];
15. Показано, что фотокатализаторы на основе органо-неорганических производных титанатов наиболее перспективны для получения водорода из водно-органических смесей [231,232], в то время как фотокатализаторы на основе нанослоёв – из чистой воды.

Научная новизна

1. Впервые получено по оптимизированным соискателем методикам и всесторонне охарактеризовано более 40 новых органо-неорганических производных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$);
2. Впервые показано, что аминные и спиртовые производные титанатов демонстрируют стабильно высокую фотокаталитическую активность в реакциях получения водорода из водно-органических смесей, превосходящую активность исходных немодифицированных титанатов и «золотого стандарта» в фотокатализе TiO_2 P25 Degussa до 117 и 87 раз, соответственно. Суммарно протестировано 120 органически модифицированных фотокатализаторов;
3. Впервые изучены структурно-химические трансформации отдельных аминных и спиртовых производных в ходе фотокаталитической генерации водорода из водного раствора метанола и показано, что они не сказываются на активности, которая стабильно сохраняется на протяжении длительного времени;
4. Впервые исследованы фотокаталитическая активность и устойчивость титанатов, фотосенсибилизированных ковалентно связанными межслоевыми ароматическими модификаторами;
5. Разработана и оптимизирована высокоэффективная методика жидкофазного расщепления титанатов на нанослои, обеспечивающая концентрацию последних в суспензиях до 2.1 г/л и выход до 95%;
6. Впервые исследовано влияние способа пересборки перовскитных нанослоёв на их физико-химические свойства и фотокаталитическую активность. Показано, что широко применяемый в литературе метод осаждения нанослоёв кислотой не является оптимальным с точки зрения достигаемой активности в реакциях генерации водорода;
7. Впервые изучена активность фотокатализаторов на основе вышеуказанных титанатов в реакциях получения водорода из водных растворов D-глюкозы и D-ксилозы как типичных продуктов переработки растительной биомассы;
8. Впервые показана общность тенденций, касающихся фотокаталитических свойств органо-неорганических производных и перовскитных нанослоёв, для титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) и ниобатов $\text{HANb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$).

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы состоит в выявлении и объяснении взаимосвязей между структурой, составом, физико-химическими свойствами и фотокаталитической активностью материалов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов, которые могут служить фундаментом для дальнейшего научно обоснованного создания новых высокоактивных и долговечных фотокатализаторов.

Практическая значимость работы обусловлена разработкой нового высокоэффективного подхода к многократному повышению фотокаталитической активности слоистых перовскитоподобных материалов – межслоевой органической модификации, а также усовершенствованием технологии создания фотокатализаторов на основе перовскитных нанослоёв. Полученные результаты имеют существенное значение для развития экологически чистой водородной энергетики, являющегося одним из ключевых направлений в рамках действующих программ устойчивого развития.

Положения, выносимые на защиту

1. Методики синтеза и результаты физико-химической характеристики органо-неорганических производных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$);
2. Методики получения и результаты физико-химической характеристики исходных и пересобранных нанослоёв титанатов;
3. Методика исследования фотокаталитической активности и устойчивости полученных образцов в реакциях генерации водорода из водно-органических смесей под ультрафиолетовым и видимым излучением;
4. Фотокаталитическая активность и устойчивость органо-неорганических производных титанатов в реакциях генерации водорода. Анализ основных факторов, определяющих их фотокаталитическую активность;
5. Фотокаталитическая активность титанатов, расщеплённых на нанослои, в реакциях генерации водорода. Влияние используемой формы нанослоёв (исходные, фильтрованные, осаждённые кислотой) на фотокаталитическую активность;
6. Сравнительный анализ фотокатализаторов на основе органо-неорганических производных и нанослоёв слоистых перовскитоподобных оксидов.

Степень достоверности и апробации результатов

Высокая степень достоверности представленных в работе результатов обеспечивается применением широкого круга взаимодополняющих методов исследования, а также внутренней согласованностью, непротиворечивостью и воспроизводимостью полученных данных.

Проведённые исследования поддержаны грантами Российского научного фонда № 19-13-00184 «Композитные фотокатализаторы на основе слоистых оксидов для получения водорода из продуктов переработки растительной биомассы» (2019–2023), № 20-73-00027 «Получение наночастиц эксфолиированных органо-неорганических производных слоистых перовскитоподобных титанатов и ниобатов» (2020–2022) и № 22-73-10110 «Создание наноструктурированных фотокатализаторов методом электростатической самосборки нанослоёв, полученных эксфолиацией слоистых перовскитоподобных оксидов и слоистых двойных гидроксидов» (2022–2025).

Основные результаты работы опубликованы в следующих статьях:

1. Silyukov O. I., Kurnosenko S. A., Zvereva I. A. Intercalation of methylamine into the protonated forms of layered perovskite-like oxides HLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$ and Nd) // Glas. Phys. Chem. 2018. Vol. 44, № 5. P. 428–432. DOI: 10.1134/S1087659618050176.
2. Rodionov I. A., Maksimova E. A., Pozhidaev A. Y., Kurnosenko S. A., Silyukov O. I., Zvereva I. A. Layered titanate $\text{H}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ intercalated with *n*-butylamine: a new highly efficient hybrid photocatalyst for hydrogen production from aqueous solutions of alcohols // Front. Chem. 2019. Vol. 7, article № 863. DOI: 10.3389/fchem.2019.00863.
3. Kurnosenko S. A., Silyukov O. I., Mazur A. S., Zvereva I. A. Synthesis and thermal stability of new inorganic-organic perovskite-like hybrids based on layered titanates HLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd) // Ceram. Int. 2020. Vol. 46, № 4. P. 5058–5068. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.249.
4. Kurnosenko S. A., Silyukov O. I., Minich I. A., Zvereva I. A. Exfoliation of methylamine and *n*-butylamine derivatives of layered perovskite-like oxides HLnTiO_4 and $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd) into nanolayers // Glas. Phys. Chem. 2021. Vol. 47, № 4. P. 372–381. DOI: 10.1134/S1087659621040131.
5. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Kirichenko S. O., Minich I. A., Malygina E. N., Khramova A. D., Zvereva I. A. Photocatalytic activity of

- n*-alkylamine and *n*-alkoxy derivatives of layered perovskite-like titanates $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) in the reaction of hydrogen production from an aqueous solution of methanol // *Catalysts*. 2021. Vol. 11(11), article № 1279. DOI: 10.3390/catal11111279.
6. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I., Minich I. A., Malygina E. N., Zvereva I. A. Inorganic-organic derivatives of layered perovskite-like titanates $HLnTiO_4$ ($Ln = La, Nd$) with *n*-amines and *n*-alcohols: synthesis, thermal, vacuum and hydrolytic stability // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48, № 5. P. 7240–7252. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.284.
 7. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Zvereva I. A. Photocatalytic hydrogen production from aqueous solutions of glucose and xylose over layered perovskite-like oxides $HCa_2Nb_3O_{10}$, $H_2La_2Ti_3O_{10}$ and their inorganic-organic derivatives // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12(15), article № 2717. DOI: 10.3390/nano12152717.
 8. Rodionov I. A., Gruzdeva E. O., Mazur A. S., Kurnosenko S. A., Silyukov O. I., Zvereva I. A. Photocatalytic hydrogen generation from aqueous methanol solution over *n*-butylamine-intercalated layered titanate $H_2La_2Ti_3O_{10}$: activity and stability of the hybrid photocatalyst // *Catalysts*. 2022. Vol. 12(12), article № 1556. DOI: 10.3390/catal12121556.
 9. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Zvereva I. A. Photocatalytic activity and stability of organically modified layered perovskite-like titanates $HLnTiO_4$ ($Ln = La, Nd$) in the reaction of hydrogen evolution from aqueous methanol // *Catalysts*. 2023. Vol. 13(4), article № 749. DOI: 10.3390/catal13040749.
 10. Kurnosenko S. A., Minich I. A., Silyukov O. I., Zvereva I. A. Highly efficient liquid-phase exfoliation of layered perovskite-like titanates $HLnTiO_4$ and $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) into nanosheets // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13(23), article № 3052. DOI: 10.3390/nano13233052.

Результаты работы также представлялись в форме докладов на всероссийских и международных научных конференциях, основные из которых приведены ниже:

1. Kurnosenko S. A. A study of methylamine intercalation into the interlayer space of protonated layered perovskite-like titanates $HLnTiO_4$ ($Ln = La, Nd$) // International student conference «Science and Progress – 2017», Saint Petersburg, Russia, 2017.

2. Kurnosenko S. A. New experimental data on synthesis and protonation of layered perovskite-like titanates $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) // International student conference «Science and Progress – 2017», Saint Petersburg, Russia, 2017.
3. Курносенко С. А., Силуков О. И., Зверева И. А. Синтез аминопроизводных протонированных слоистых перовскитоподобных титанатов $HLnTiO_4$ и $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) // Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018», Санкт-Петербург, Россия, 2018.
4. Kurnosenko S. A., Silyukov O. I., Zvereva I. A. New inorganic-organic hybrids based on layered perovskite-like titanates $HLnTiO_4$ and $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) // International student conference «Science and Progress – 2018», Saint Petersburg, Russia, 2018.
5. Kurnosenko S. A., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Zvereva I. A. Synthesis and exfoliation of layered perovskite-like titanates $HLnTiO_4$ and $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ intercalated by amines ($Ln = La, Nd$) // International student conference «Science and Progress – 2018», Saint Petersburg, Russia, 2018.
6. Kurnosenko S. A., Silyukov O. I., Zvereva I. A. Synthesis and exfoliation of intercalated perovskite-like titanates $HLnTiO_4$ and $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) // International conference «State-of-the-art trends of scientific research of artificial and natural nanoobjects – 2018» («STRANN – 2018»), Moscow, Russia, 2018.
7. Kurnosenko S. A., Silyukov O. I., Zvereva I. A. New alkoxy derivatives of layered perovskite-like titanates $HLnTiO_4$ and $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) // XI International conference on chemistry for young scientists «Mendeleev – 2019», Saint Petersburg, Russia, 2019.
8. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Zvereva I. A. Synthesis of organically modified layered perovskite-like titanates $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) and their photocatalytic activity towards hydrogen production from aqueous methanol // International student conference «Science and Progress – 2020», Saint Petersburg, Russia, 2020.
9. Kurnosenko S. A., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Zvereva I. A. Efficient liquid exfoliation of layered perovskite-like titanates $HLnTiO_4$ and $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$)

- into nanosheets // International student conference «Science and Progress – 2020», Saint Petersburg, Russia, 2020.
10. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Zvereva I. A. Inorganic-organic derivatives of layered perovskite-like titanates $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd): thermal stability and photocatalytic activity // XVI International conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC – 2020), Moscow, Russia, 2020.
 11. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Zvereva I. A. Synthesis and photocatalytic activity of inorganic-organic derivatives of layered perovskite-like titanates $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd) in the reaction of hydrogen production from aqueous methanol // International conference «Catalysis for a sustainable world», Moscow, Russia, 2020.
 12. Курносенко С. А., Войтович В. В., Силуков О. И., Родионов И. А., Зверева И. А. Органо-неорганические производные слоистых перовскитоподобных титанатов $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd) как фотокатализаторы для генерации водорода из водно-метанольного раствора // XIX Всероссийская молодёжная научная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург, Россия, 2020.
 13. Kurnosenko S. A. Organically modified layered perovskite-like titanates $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd) as heterogeneous photocatalysts for hydrogen production // International scientific student conference – 2021 (ISSC–2021), Novosibirsk, Russia, 2021.
 14. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Zvereva I. A. Organically modified layered perovskite-like titanates $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ as heterogeneous photocatalysts for hydrogen production // XXVIII International scientific conference for undergraduate and graduate students and young scientists «Lomonosov – 2021», Moscow, Russia, 2021.
 15. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Zvereva I. A. Synthesis and photocatalytic activity of organically modified layered perovskite-like titanates $HLnTiO_4$ (Ln = La, Nd) // XII International conference on chemistry for young scientists «Mendeleev – 2021», Saint Petersburg, Russia, 2021.
 16. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Zvereva I. A. Organic modification of layered perovskite-like titanates $HLnTiO_4$ (Ln = La, Nd) as an

efficient approach to the enhancement of their photocatalytic performance towards hydrogen production // International student conference «Science and Progress – 2021», Saint Petersburg, Russia, 2021.

17. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V., Silyukov O. I., Rodionov I. A., Zvereva I. A. «Stability of hybrid inorganic-organic photocatalysts based on the layered perovskite-like titanate $H_2La_2Ti_3O_{10}$ in the reaction of hydrogen generation from aqueous methanol // International student conference «Science and Progress – 2021», Saint Petersburg, Russia, 2021.
18. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V. Stability of inorganic-organic photocatalysts based on layered perovskite-like titanate $H_2La_2Ti_3O_{10}$ in the reactions of hydrogen production // International scientific student conference – 2022 (ISSC–2022), Novosibirsk, Russia, 2022.
19. Kurnosenko S. A., Minich I. A. New photocatalysts of hydrogen generation based on layered perovskite-like titanate $H_2La_2Ti_3O_{10}$ with grafted aromatic modifiers // International scientific student conference – 2023 (ISSC–2023), Novosibirsk, Russia, 2023.
20. Kurnosenko S. A., Voytovich V. V. Influence of the reassembly method on photocatalytic performance of perovskite nanosheets // International scientific student conference – 2023 (ISSC–2023), Novosibirsk, Russia, 2023.

В общей сложности соискатель является автором 24 статей в изданиях, индексируемых в системах Scopus и Web of Science, а также более чем 50 тезисов докладов на конференциях по тематике разработки и исследования фотокаталитически активных слоистых материалов.

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя состоит в поиске и критическом анализе литературы; постановке целей и задач; планировании научно-исследовательской работы; разработке новых фотокатализаторов на основе аминных и спиртовых производных, а также нанослоёв титанатов; непосредственном проведении экспериментов по физико-химической характеристике полученных фотокатализаторов рядом инструментальных методов (рентгенодифракционный анализ, спектроскопия диффузного отражения, спектрофотометрия и рН-метрия реакционных суспензий), а также подготовке образцов

для исследования другими методами на базе ресурсных центров (РЦ) Научного парка СПбГУ; настройке и обслуживании лабораторной фотокаталитической установки; тестировании активности и устойчивости фотокатализаторов в реакциях генерации водорода; обработке, анализе и интерпретации полученных данных, а также подготовке публикаций и докладов на их основе. В случаях, когда отдельные исследования проводились коллегами соискателя по научной группе или при их непосредственном участии, соответствующий факт отмечен в экспериментальной части настоящей работы.

Структура и объём работы

Настоящая работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы и благодарностей. Русскоязычная версия работы изложена на 243 страницах, включает 84 рисунка и 21 таблицу. Список литературы содержит 250 источников.

1. Литературный обзор

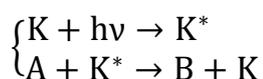
1.1. Основы гетерогенного фотокатализа

На протяжении последних десятилетий гетерогенный фотокатализ является одним из наиболее бурно развивающихся направлений химической науки ввиду большой значимости данного процесса для решения актуальных задач альтернативной энергетики, экологии, химической промышленности и других сфер. Особое внимание исследователей и инженеров привлекают фотокаталитические реакции получения водорода [1] и кислорода [2], разложения загрязнителей воды [3] и воздуха [4], восстановления азота [5] и углекислого газа [6] до практически значимых соединений, а также тонкого органического синтеза [7].

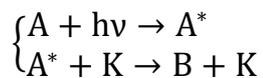
Несмотря на постоянно растущее количество работ в области гетерогенного фотокатализа, при теоретическом описании и экспериментальном изучении фотокаталитических процессов по-прежнему возникает ряд трудностей, во многом обусловленных междисциплинарным характером исследований, находящихся на стыке химической кинетики, фотохимии, электрохимии, коллоидной химии, а также физики и химии твёрдого тела. В простейшем случае гетерогенная фотокаталитическая система состоит из одной фотонной подсистемы (излучение) и двух электронных подсистем (фотокатализатор и реагенты), между которыми реализуется комплекс взаимодействий, протекающих, в том числе, через границы раздела фаз [8]. Физико-химические процессы в подобных системах характеризуются большим количеством параметров (кристаллическая и электронная структура фотокатализатора, его оптические свойства, морфология и удельная поверхность, состав реакционной среды, спектр и мощность излучения, температура и давление в системе и т.д.), которые требуется контролировать для управления фотокаталитическим процессом [9]. Как следствие, одной из важнейших задач в настоящее время является установление взаимосвязей между указанными параметрами и фотокаталитической активностью для последующего предсказания оптимальных значений этих параметров, обеспечивающих наилучшую активность в тех или иных условиях, и целенаправленной разработки высокоэффективных фотокатализаторов.

1.1.1. Понятие и классификация фотокаталитических реакций

В соответствии с определением, предложенным академиком Пармоном В. Н., фотокатализ – это явление изменения скорости химической реакции или её инициирования под действием ультрафиолетового, видимого или инфракрасного излучения, поглощаемого специальным веществом (фотокатализатором), участвующим в химических превращениях реагентов и регенерирующим своё состояние после каждого цикла таких превращений [10]. Таким образом, простейшая фотокаталитическая реакция может быть представлена в виде двухстадийной схемы



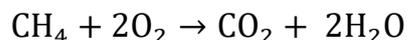
где А – обобщённые реагенты, В – обобщённые продукты, К – катализатор, $h\nu$ – квант излучения (фотон). В соответствии с определением, механизм истинного фотокатализа подразумевает поглощение света именно катализатором К, который при этом переходит в активированное состояние K^* и далее взаимодействует с реагентами. Иными словами, в фотокаталитической реакции фотонная подсистема (излучение) взаимодействует с электронной подсистемой (реагентами) не напрямую, а через другую электронную подсистему, в роли которой выступает катализатор. При этом важно понимать, что излучение само по себе катализатором не является, поскольку не регенерируется. Также возможны реакции, в которых излучение поглощается непосредственно реагентами А, переходящими при этом в активированное состояние A^* и далее каталитически превращающимися в продукты В:



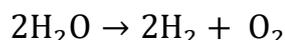
Поскольку такие процессы не попадают под приведённое выше определение фотокатализа, их более корректно называть каталитическими фотореакциями. Однако данное разграничение в литературе не является полностью устоявшимся и при рассмотрении подобных реакций в отдельных случаях также применяется термин «фотокатализ».

При термодинамическом рассмотрении фотокатализа различают два типа фотокаталитических реакций – разрешённые и запрещённые в темновом режиме, также называемые в англоязычной литературе «downhill reactions» и «uphill reactions», соответственно [11]. К первому типу относятся химические процессы,

характеризующиеся отрицательным изменением свободной энергии ($\Delta G^0 < 0$) и потому способные протекать самопроизвольно с термодинамической точки зрения. Примерами таких процессов могут служить реакции окисления органических веществ до воды и углекислого газа:



Представленный процесс является термодинамически выгодным, однако при обычных условиях его скорость ничтожно мала из-за высокой энергии активации. Фотокаталитический подход позволяет его ускорить, не прибегая к дополнительному нагреванию или поджиганию реакционной смеси. При этом происходит диссипация энергии света, роль которого состоит в облегчении преодоления реагентами активационного барьера [8]. Однако одной из ключевых особенностей фотокатализа по сравнению с темновым катализом является возможность осуществления реакций второго типа, являющихся без облучения термодинамически запрещёнными. К таким реакциям, в частности, относится разложение воды на простые вещества, характеризующееся положительным изменением свободной энергии ($\Delta G^0 = 237$ кДж/моль):



Данная реакция не может быть реализована с применением темнового катализа, поскольку стандартный катализатор по определению не смещает химическое равновесие (не влияет на изменение термодинамических потенциалов в ходе реакции), а лишь изменяет её механизм с уменьшением энергии активации, тем самым ускоряя процесс, если он в принципе разрешён. При проведении реакции в фотокаталитическом режиме одним из неявных её участников становится излучение, обеспечивающее при достаточной энергии фотонов отрицательность величины ΔG . Таким образом, фотокаталитический подход позволяет проводить неосуществимые в темновом режиме процессы с частичным запасанием энергии излучения в образующихся продуктах [8].

Фотокатализ является частным случаем окислительно-восстановительного катализа. В зависимости от нахождения реагентов и фотокатализатора в одной или разных фазах, различают гомогенный и гетерогенный фотокатализ, соответственно [12]. Первый вариант чаще всего реализуется в жидкофазном виде с применением комплексов переходных металлов в качестве фотокатализаторов [13], в то время как второй вариант обычно подразумевает нахождение реагентов в жидкой или газообразной фазе с твёрдым

полупроводниковым материалом в роли фотокатализатора [14]. При этом возможны различные конструктивные варианты реализации гетерогенных фотокаталитических систем: суспензии порошковых фотокатализаторов в реакционных растворах [15], иммобилизованные фотокатализаторы на материалах-носителях (в частности, самоочищающиеся фотокаталитические покрытия) [16] и фотокатализаторы, представленные в форме фотоэлектродов в составе фотоэлектрохимических ячеек [17]. Далее, если не сделано специальных оговорок, речь будет идти преимущественно о порошковых фотокатализаторах, диспергируемых в жидких средах.

1.1.2. Механизм и термодинамические критерии протекания фотокаталитических реакций

В общем случае механизм гетерогенного фотокатализа может быть представлен в виде схемы (рис. 1) [12]. Облучаемый полупроводниковый фотокатализатор, находясь в контакте с реагентами, поглощает фотоны с энергией, превышающей ширину запрещённой зоны E_g . При этом происходит внутренний фотоэффект – переход фотовозбуждённых электронов e^- из валентной зоны полупроводника в зону проводимости с образованием в первой положительно заряженных вакансий – дырок h^+ . Носители заряда обоих типов мигрируют к поверхности фотокатализатора, где вступают в окислительно-восстановительные реакции с адсорбированным реагентами; при этом электрон выступает в роли восстановителя, а дырка – в роли окислителя. Соответственно, в ходе восстановительной полуреакции электрон покидает зону проводимости фотокатализатора, а в ходе окислительной электрон с реагента попадает в валентную зону, нейтрализуя вакансию, после чего происходит десорбция образовавшихся продуктов. При дальнейшем облучении описанный цикл повторяется. Основным побочным процессом, снижающим эффективность гетерогенного фотокатализа, является рекомбинация фотогенерированных носителей заряда, имеющая место как в объёме материала фотокатализатора, так и на его поверхности [18].

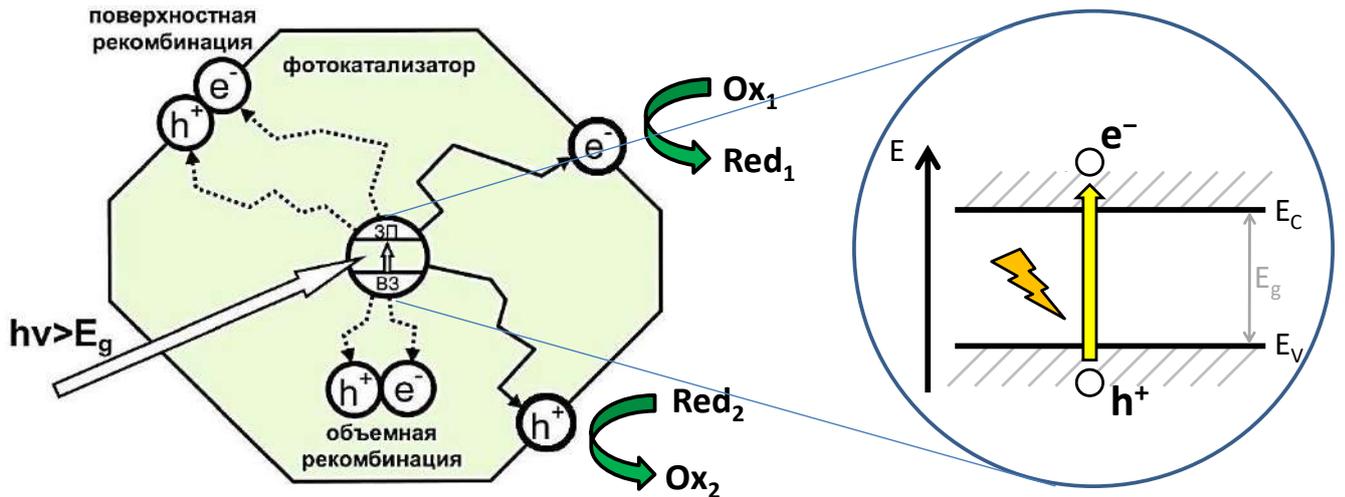


Рис. 1. Механизм гетерогенного фотокатализа

Остановимся более подробно на процессах, происходящих в полупроводниковом фотокатализаторе. Будучи фермионами, электроны в полупроводнике подчиняются распределению Ферми-Дирака

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-F}{kT}}}$$

где f – заселённость энергетического состояния, E – его энергия, F – уровень Ферми, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура. В соответствии с данным распределением, уровень Ферми F – это энергия состояния с половинной заселённостью ($f = 0.5$); он является одним из важнейших параметров равновесного полупроводника, зависящим от его состава и структуры и характеризующим электрохимический потенциал носителей заряда в полупроводнике [8]. При облучении полупроводниковых фотокатализаторов светом с энергией фотонов, превышающей ширину запрещённой зоны E_g , имеет место генерация неравновесных носителей заряда – электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Рост концентрации носителей постепенно ускоряет процесс их нейтрализации за счёт рекомбинации между собой и участия в окислительно-восстановительных превращениях адсорбированных реагентов до момента наступления стационарного режима, в котором скорости образования и исчезновения электрон-дырочных пар уравниваются. Несмотря на неравновесность электронной системы облучаемого полупроводника в целом, тепловое равновесие для подсистем электронов проводимости и дырок в отдельности при постоянстве параметров излучения обычно устанавливается, что позволяет ввести в рассмотрение величины F_e и F_h , характеризующие восстановительную способность электронов проводимости и

окислительную способность дырок, соответственно, и называемые квазиуровнями Ферми (рис. 2) [8].

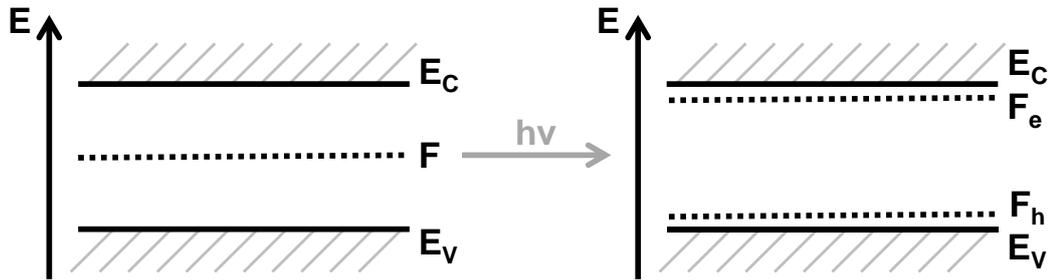


Рис. 2. Расщепление уровня Ферми в облучаемом полупроводнике

Термодинамическим критерием разрешённости протекания реакции на облучаемом полупроводниковом фотокатализаторе является расположение восстановительных потенциалов полуреакций между квазиуровнями Ферми. При использовании электрохимической шкалы потенциалов относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) это означает, что потенциал окислительной полуреакции E_{Ox} должен лежать выше F_h (быть менее положительным), а потенциал восстановительной полуреакции E_{Red} – ниже F_e (быть менее отрицательным):

$$\begin{cases} E_{Ox} < F_h \\ E_{Red} > F_e \end{cases}$$

Однако при достаточно высокой интенсивности излучения F_h стремится к потолку валентной зоны E_V , а F_e – к дну зоны проводимости E_C , в связи с чем критерии термодинамической разрешённости реакции могут быть представлены в виде

$$\begin{cases} E_{Ox} < E_V \\ E_{Red} > E_C \end{cases}$$

Данная форма записи наиболее широко употребляется в литературе ввиду большей простоты экспериментального определения положения границ энергетических зон в полупроводнике по сравнению с квазиуровнями Ферми. В случае, если вместо электрохимической шкалы потенциалов используется физическая шкала энергии относительно вакуума, знаки приведённых неравенств меняются на противоположные.

Так, термодинамически необходимыми, но недостаточными условиями фотокаталитического разложения воды на простые вещества при $pH = 0$ являются потенциал потолка валентной зоны фотокатализатора $E_V > 1.23$ В и потенциал дна зоны проводимости $E_C < 0$ В относительно СВЭ (рис. 3). Соответственно, для осуществления данной реакции принципиально не подходят фотокатализаторы с шириной запрещённой

зоны $E_g \leq 1.23$ эВ. Однако на практике даже при немного большей величине запрещённой зоны вероятность попадания восстановительных потенциалов обеих полуреакций в зазор между краями зон мала, а процессы выделения газообразных водорода и кислорода идут с существенным перенапряжением, что обуславливает необходимость применения существенно более широкозонных фотокатализаторов [12].

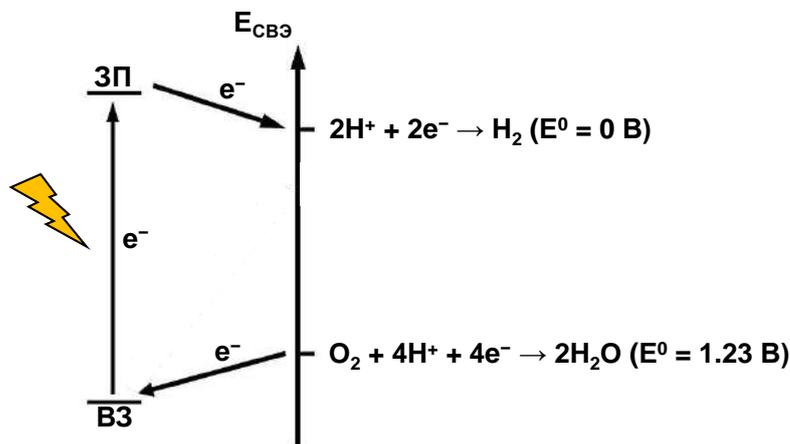


Рис. 3. Энергетическая диаграмма фотокаталитического разложения воды на простые вещества при $pH = 0$

С учётом сказанного, при разработке новых фотокатализаторов особое значение имеет экспериментальное определение или расчёт положения краёв энергетических зон относительно потенциалов тех полуреакций, которые планируется осуществлять. При этом также должны приниматься во внимание искривление краёв зон на границе фотокатализатора с раствором ввиду образования двойного электрического слоя и зависимость потенциалов полуреакций от pH среды [19].

1.1.3. Фотокаталитическая активность и методы её оценки

Одной из ключевых характеристик любого фотокатализатора является его фотокаталитическая активность, которую можно определить как разность скоростей конкретной реакции при её проведении в фотокаталитическом режиме и в отсутствие фотокатализатора при постоянстве прочих условий. При рассмотрении реакций, не протекающих без фотокатализатора (например, разложения воды на простые вещества), фотокаталитическая активность будет равна скорости реакции. Последняя обычно измеряется по тому участнику реакции, который представляет основной её практический интерес или легче поддаётся экспериментальному детектированию (водород, разлагаемый загрязнитель водной среды и т.п.). Вместо непосредственно скорости реакции в качестве меры фотокаталитической активности могут выступать степень

превращения реагента за определённое время, время достижения фиксированной степени превращения и другие родственные величины [20]. Однако строгое сравнение различных материалов между собой по определённой таким образом фотокаталитической активности возможно лишь в том случае, если для всех из них она измерена в полностью идентичных условиях, в связи с чем возникает ряд трудностей при сопоставлении результатов, полученных разными научными коллективами.

Одной из широко распространённых в современной литературе практик является нормирование скорости гетерогенной фотокаталитической реакции на единицу массы фотокатализатора [21], заимствованное, по всей видимости, из стандартного гетерогенного катализа. В основе указанного подхода лежит допущение о прямой пропорциональности скорости реакции площади активной поверхности катализатора, которая, в свою очередь, пропорциональна его навеске. Данное допущение справедливо для обычных гетерогенно-каталитических реакций [20], однако при работе с суспензиями гетерогенных фотокатализаторов имеет место ряд эффектов, делающих зависимость скорости реакции от массы катализатора нелинейной (побочное светорассеяние, эффект внутреннего фильтра и другие) [22–24]. Как следствие, строгое сравнение достигнутых значений фотокаталитической активности возможно лишь при сопоставимых загрузках катализатора и близкой геометрии используемых реакторов. Другой распространённой практикой является сопоставление фотокаталитической активности исследуемых материалов с активностью некоторого широкого известного и хорошо зарекомендовавшего себя стандарта (например, диоксида титана TiO_2 P25 Degussa), исследуемого в идентичных условиях [25].

Фотокаталитическая активность, определённая как скорость реакции, является абсолютной величиной и, как следствие, не позволяет сопоставлять достигнутую эффективность фотокаталитического процесса с наибольшей теоретически достижимой в условиях эксперимента. В связи с этим энергоэффективность фотокатализа также характеризуют с применением понятий квантового выхода, квантовой эффективности и кажущейся квантовой эффективности [26].

Квантовый выход представляет отношение наблюдаемой скорости фотокаталитической реакции к скорости поглощения фотокатализатором фотонов с фиксированной энергией. В связи с немонохроматичностью используемых на практике

источников излучения, понятие квантового выхода может быть заменено понятием квантовой эффективности, учитывающей поглощение света на всех доступных для фотокатализатора длинах волн. Однако экспериментальное определение обеих величин сопряжено со значительными техническими трудностями в силу побочного светорассеяния, интенсивность которого должна измеряться по всем направлениям параллельно с отслеживанием скорости исследуемой реакции. Ввиду этого более удобной для практического определения является кажущаяся квантовая эффективность – отношение скорости реакции к скорости поступления в реакционную ячейку доступных для поглощения фотонов. При этом следует понимать, что кажущаяся квантовая эффективность не учитывает светорассеяние и, как следствие, даёт лишь нижнюю оценку истинной квантовой эффективности процесса.

1.1.4. Ключевые параметры фотокатализаторов, определяющие их активность

1.1.4.1. Ширина запрещённой зоны и положение краёв зон

Ширина запрещённой зоны E_g представляет минимальную энергию фотона, необходимую для генерации электрон-дырочной пары, и является одной из важнейших характеристик любого полупроводникового фотокатализатора, поскольку определяет спектральную область его работы – диапазон собственного (фундаментального) светопоглощения. Влияние величины E_g на возможности фотокаталитического применения полупроводников неоднозначно. Так, её уменьшение позволяет использовать фотокатализатор под излучением с меньшей энергией и, соответственно, задействовать в осуществлении целевых процессов не только ультрафиолет, но также видимый и инфракрасный свет, преобладающие в солнечном спектре. В частности, диоксид титана TiO_2 и многие другие оксидные фотокатализаторы характеризуются величиной $E_g > 3.1$ эВ, ввиду чего способны функционировать только под ультрафиолетовым излучением ($\lambda < 400$ нм), тогда как значительная часть нитридных и халькогенидных материалов имеет $E_g = 1.0–2.5$ эВ, что позволяет им поглощать видимый ($\lambda = 400–700$ нм) и, в отдельных случаях, также ближний инфракрасный свет ($\lambda > 700$ нм) (рис. 4) [27]. Однако уменьшение ширины запрещённой зоны сокращает круг доступных для фотокатализатора реакций, поскольку условием их термодинамической разрешённости является расположение восстановительных потенциалов полуреакций в пределах её границ. Так, сульфид свинца PbS и теллурид кадмия $CdTe$, несмотря на широкий диапазон

собственного светопоглощения ($E_g = 0.9$ эВ, $\lambda < 1378$ нм и $E_g = 1.4$ эВ, $\lambda < 886$ нм, соответственно), не могут разлагать чистую воду на простые вещества ввиду невыполнения вышеуказанного условия. Кроме того, реакции на более широкозонных полупроводниках, как правило, протекают с большей квантовой эффективностью ввиду меньшей интенсивности рекомбинации фотогенерированных носителей заряда и большей движущей силы процесса со стороны фотокатализатора, что было продемонстрировано на примере линеек изоструктурных танталатов $ATaO_3$ ($A = Li, Na, K$) и BTa_2O_6 ($B = Ca, Sr, Ba$) [28,29].

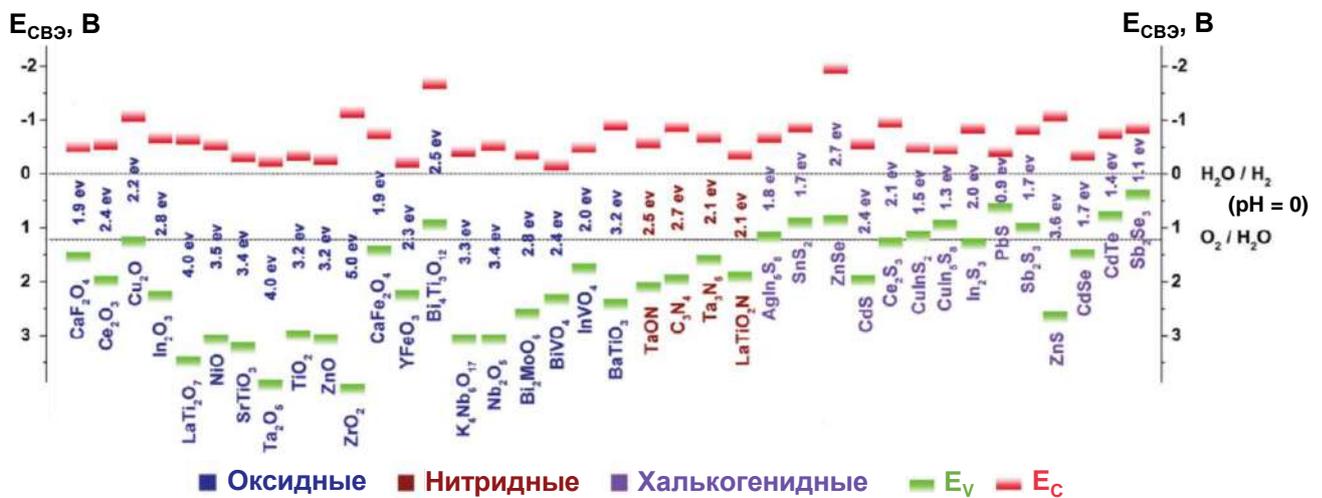


Рис. 4. Положение краёв энергетических зон некоторых фотокатализаторов [27]

В диоксиде титана TiO_2 и большинстве других оксидных фотокатализаторов валентная зона сформирована преимущественно 2p-орбиталями кислорода, а зона проводимости – вакантными d-орбиталями переходного металла. Основным экспериментальным подходом к управлению зонной структурой таких материалов является частичное катионное и анионное замещение [30]. Однако на основе обширного массива экспериментальных данных установлено [31], что для оксидов металлов, не содержащих частично заполненных d-орбиталей (то есть имеющих конфигурацию d^0 или d^{10}), связь между потенциалом плоских зон E_{fb} , приближённо равным потенциалу дна зоны проводимости E_C по электрохимической шкале, выражается уравнением:

$$E_{fb} \approx E_C \approx 2.94 - E_g$$

Таким образом, между шириной запрещённой зоны оксидных фотокатализаторов и её положением на шкале потенциалов имеет место прямая зависимость (рис. 5) и раздельное варьирование этих параметров не представляется возможным, что накладывает определённые ограничения на создание фотокатализаторов с заданной энергетической

структурой. В частности, для выделения водорода из воды при $\text{pH} = 0$ формально требуется величина $E_C < 0 \text{ В}$ ($E_g > 2.94 \text{ эВ}$), ввиду чего оксиды металлов, не содержащих частично заполненных d-орбиталей, способны функционировать как фотокатализаторы генерации водорода практически только под ультрафиолетовым излучением.

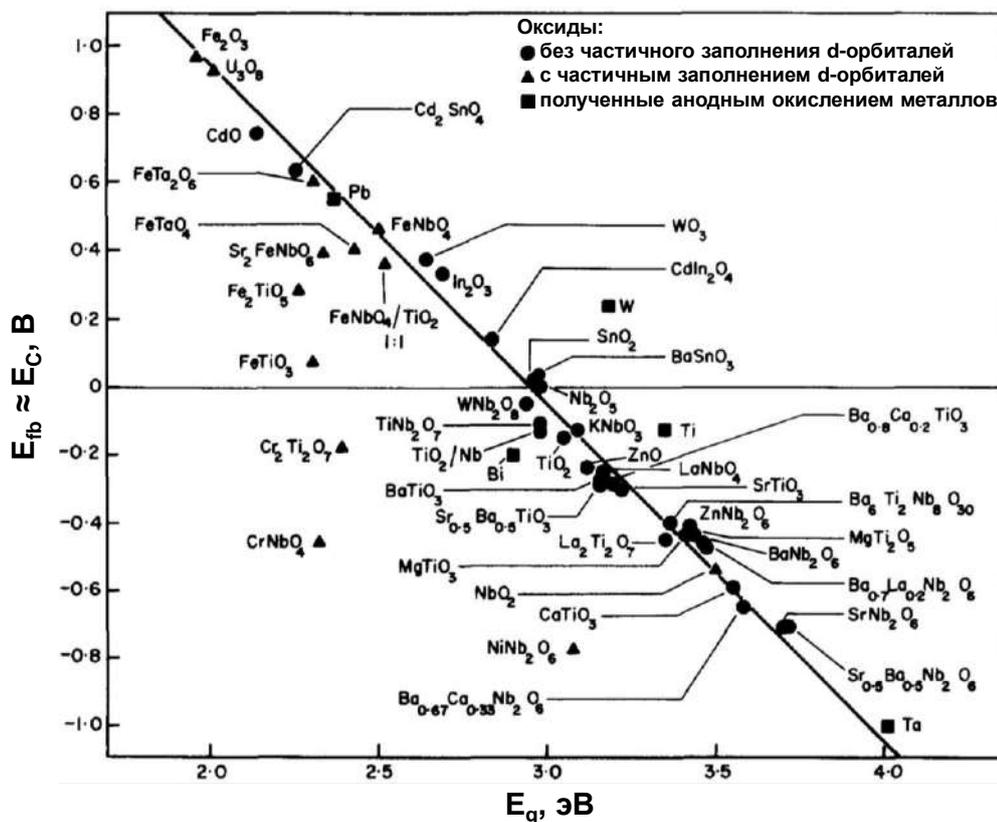


Рис. 5. Взаимосвязь потенциала плоских зон с шириной запрещенной зоны оксидных фотокатализаторов [31]

Однако в свете фотокаталитического получения водорода интерес представляет создание материалов, соответствующих по своей зонной структуре левой нижней части рис. 5. Достижению этой цели может способствовать внедрение в структуру оксида катионов металлов с частично заполненными d-орбиталями, которые, наряду с кислородом, способны вносить вклад в формирование валентной зоны, повышая её потолок E_V и тем самым обеспечивая достаточную для разрешённости реакции отрицательность дна зоны проводимости E_C при умеренном значении E_g , обеспечивающем поглощение видимого света. Данный подход наиболее подробно изучен на примере диоксида титана TiO_2 , частичное замещение титана в котором катионами ванадия, хрома, марганца, железа и других металлов сопровождалось расширением области его функционирования из ультрафиолетового в видимый диапазон [32]. В отдельных случаях внедряемые катионы могут приводить к возникновению в пределах

запрещённой зоны отдельных разрешённых состояний, не сливающихся с имеющимися зонами. Формально в таких случаях ширина запрещённой зоны исходного материала сохраняется, однако переход электронов с новых состояний в зону проводимости требует меньшей энергии фотонов, чем из валентной зоны, что расширяет спектральный диапазон работы фотокатализатора. Описанный подход был, в частности, успешно применён к слоистому титанату висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, характеризующемуся величиной $E_g = 3.08$ эВ, частичное замещение титана на хром в структуре которого позволило реализовать за счёт 3d-орбиталей хрома разрешённые энергетические уровни в пределах запрещённой зоны и обеспечить ненулевую фотокаталитическую активность образца в реакции выделения водорода из водного раствора метанола под чисто видимым светом ($\lambda > 400$ нм) [33]. Другой метод смещения потолка валентной зоны состоит в частичном замещении анионов кислорода на анионы азота (азотирование), серы (сульфидирование) и других неметаллов с образованием, соответственно, оксинитридов, окисульфидов и т.д. [34]. Однако полученные таким образом материалы зачастую отличаются меньшей устойчивостью относительно фотодеградации в условиях фотокатализа.

1.1.4.2. Дополнительная фотосенсибилизация

Фотокаталитические материалы на основе относительно широкозонных полупроводников, область собственного светопоглощения которых ограничена ультрафиолетом, могут задействовать более длинноволновое излучение при модификации их поверхности специальным органическим или неорганическим светопоглотителем – фотосенсибилизатором. Действие последнего в общем случае заключается в фотоиндуцированном образовании в нём подвижных электронов и их передаче в зону проводимости полупроводника с последующей регенерацией фотосенсибилизатора за счёт восстановителя из реакционной среды (рис. 6). В качестве фотосенсибилизаторов обычно выступают органические красители [35] и комплексы переходных металлов [36], которые, как правило, связываются с поверхностью фотокатализатора путём хемосорбции. Также фотосенсибилизирующую функцию могут выполнять относительно узкозонные полупроводники в составе композитных фотокатализаторов (например, CdS при образовании гетероперехода с TiO_2) и наночастицы благородных металлов (в частности, Ag, Au), в которых под видимым излучением возможен поверхностный плазмонный резонанс [37]. Основными

требованиями к молекулярным и полупроводниковым фотосенсибилизаторам являются расположение их возбуждённого электронного состояния выше дна зоны проводимости используемого полупроводника, широкая область светопоглощения, а также устойчивость к фотодеградации в условиях использования.

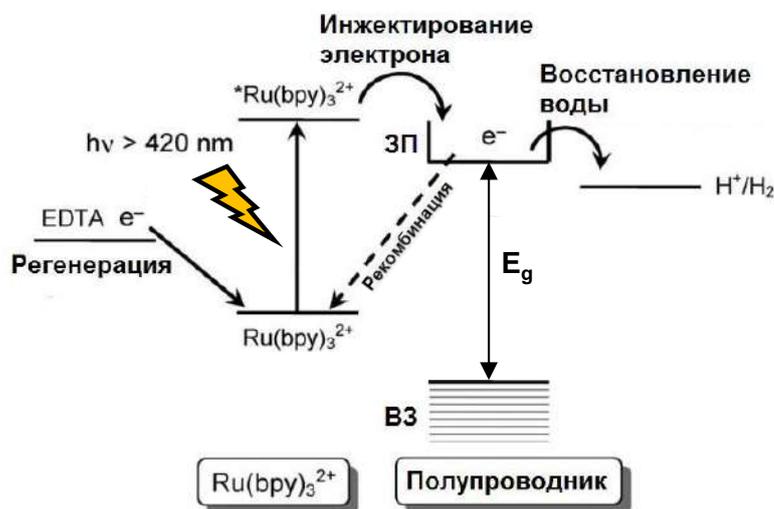


Рис. 6. Механизм работы фотосенсибилизатора на примере бипиридинового комплекса рутения [38]

1.1.4.3. Удельная площадь поверхности

Удельная площадь поверхности, наряду с областью светопоглощения, является одной из ключевых характеристик любого гетерогенного фотокатализатора, поскольку именно поверхность служит местом локализации каталитически активных центров [12]. Как правило, в определённом диапазоне условий между скоростью гетерогенной фотокаталитической реакции и удельной поверхностью наблюдается линейная или близкая к линейной зависимость, в связи с чем, как уже отмечалось, активность гетерогенных фотокатализаторов зачастую нормируют на их массу или единицу площади поверхности, когда последняя известна [21]. Более развитая поверхность является одним из главных преимуществ суспензий порошковых фотокатализаторов перед иммобилизованными аналогами и фотоэлектрохимическими ячейками [39]. Однако для суспензий фотокатализаторов зависимость скорости фотокаталитической реакции от удельной поверхности зачастую отклоняется от линейности [40,41], поскольку полнота поглощения излучения ими значительно зависит от побочных эффектов светорассеяния и экранирования, выраженность которых, в свою очередь, зависит от морфологии и удельной поверхности фотокатализатора. Кроме того, увеличение удельной площади

поверхности неэффективно в тех случаях, когда скорость реакции лимитирована иными факторами – в частности, низкой концентрацией реагентов или мощностью излучения.

Помимо роста числа каталитически активных центров, увеличение удельной поверхности сопровождается уменьшением удельного объема и, как следствие, нежелательного влияния объемной электрон-дырочной рекомбинации на эффективность фотокатализа. При этом процессы рекомбинации главным образом выносятся на поверхность фотокатализатора, где их может быть легче контролировать, чем в его объеме, путём создания условий для пространственного разделения носителей заряда [42].

Ввиду сказанного, одним из активно развивающихся направлений является разработка и усовершенствование методик получения фотокатализаторов с развитой поверхностью, в том числе на основе уже хорошо зарекомендовавших себя материалов. Так, использование более «мягких» методов синтеза (сольвотермальный, золь-гель, соосаждение в растворах) вместо стандартной высокотемпературной керамической технологии позволяет получать оксидные фотокатализаторы с меньшими размерами частиц и, соответственно, более развитой поверхностью, что зачастую благотворно сказывается на их фотокаталитической активности. Данная тенденция была показана на примере активности синтезированных разными методами образцов молибдата Vi_2MoO_6 и вольфрамата висмута Vi_2WO_6 в реакции разложения родамина Б [43], титанатов стронция $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [44] и лантана-калия $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [45] в процессах получения водорода, а также многих других фотокатализаторов. Однако следует отметить, что в условиях реального эксперимента варьирование удельной площади поверхности самой по себе при полном сохранении остальных свойств фотокатализатора не представляется возможным. В связи с этим за представляемыми в литературе зависимостями фотокаталитической активности от удельной поверхности стоит одновременное влияние других связанных факторов. Так, в работе [46] было установлено, что активность вольфрамата висмута Vi_2WO_6 в реакции разложения ацетальдегида линейно возрастает с удельной площадью поверхности в диапазоне последней 10–25 м²/г и далее отклоняется от линейности в сторону меньших значений в связи с появлением в образцах примесных аморфных фаз, а в исследовании [45] образцы титаната $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с разной удельной поверхностью также различаются фазовым составом и положением края фундаментального поглощения. Кроме того,

воспроизводимые методики синтеза в относительно мягких условиях известны далеко не для всех представляющих интерес фотокатализаторов, в связи с чем для достижения высокой величины активной поверхности широко используются и другие подходы, такие как темплатный синтез пористых материалов [47] и расщепление слоистых соединений на нанослои [48].

1.1.4.4. Степень кристалличности

Теоретической основой повышения эффективности гетерогенного фотокатализа является увеличение доли фотогенерированных носителей заряда, успешно достигающих поверхности и вступающих в окислительно-восстановительные превращения с реагентами [49]. Одним из условий этого является минимизация объёмной рекомбинации электрон-дырочных пар, основными центрами которой являются кристаллические дефекты. Кристалличность полупроводниковых соединений во многом определяется применяемым методом синтеза и коррелирует с его температурой [50]. В частности, синтез многих сложных оксидов, представляющих интерес как фотокатализаторы, осуществляется по высокотемпературной керамической технологии. При этом большая степень кристалличности достигается при повышении температуры и длительности прокаливании (в пределах термической устойчивости интересующего соединения), что позволяет снижать выраженность объёмной электрон-дырочной рекомбинации. В то же время происходит уменьшение удельной площади поверхности образца ввиду укрупнения кристаллов и их более интенсивного спекания друг с другом. В случае широко применяемого сольвотермального метода синтеза кристалличность образцов обычно тоже возрастает с температурой и продолжительностью нагрева, однако большие размеры вырастающих кристаллов обуславливают меньшую величину удельной поверхности. Как следствие, зависимости фотокаталитической активности от температуры и длительности синтеза часто проходят через максимум, отвечающий оптимальному соотношению кристалличности и удельной поверхности. Данные закономерности были, в частности, показаны на примере образцов молибдата висмута Bi_2MoO_6 , синтезированных разными методами [51,52]. Однако дефекты кристаллической структуры не являются чисто негативным явлением в сфере гетерогенного фотокатализа и, в отдельных случаях, создаются осознанно с целью улучшения определённых характеристик фотокатализаторов [53]. Так, внедрение в кристаллическую решётку

примесных элементов, уже упоминавшееся ранее, служит методом управления энергетической структурой материала, позволяющим расширять область светопоглощения за счёт сужения запрещённой зоны или создания разрешённых состояний в её пределах. Интенсивность рекомбинации при этом, как правило, возрастает, однако данный эффект компенсируется способностью фотокатализатора функционировать под более длинноволновым излучением.

1.1.4.5. Пространственное разделение реакционных центров

Фотокаталитическая активность существенно зависит от интенсивности не только объёмной, но и поверхностной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, а также от протекания нежелательных химических процессов с целевыми продуктами – в частности, обратных реакций. В связи с этим особое значение имеет пространственное разделение окислительных и восстановительных центров. Наиболее эффективно оно реализуется в фотоэлектрохимических ячейках – устройствах для преобразования световой энергии в химическую, в простейшем случае построенных на основе двух электродов, соединённых между собой омическим и жидкостным контактом (через полупроницаемую мембрану или солевой мостик) (рис. 7). Хотя бы один электрод ячейки должен являться фотоактивным, т.е. способным к генерации электрон-дырочных пар при облучении, в то время как в качестве второго может применяться стандартный металлический электрод. Фотоэлектрод, как правило, состоит из металлического остова, покрытого слоем полупроводникового материала. Принцип функционирования модельной ячейки для разложения воды, показанной на рис. 7, заключается в фотогенерации носителей заряда в полупроводниковом материале фотоанода с последующим захватом поверхностью полупроводника дырки и окислением ею воды, а также переходом электрона через металлический остов и внешнюю цепь на металлический катод, служащий для восстановления протонов, диффундирующих к его поверхности от фотоанода. В такой ячейке центры выделения водорода и кислорода пространственно разнесены, что препятствует протеканию нежелательной обратной реакции между газообразными продуктами и обеспечивает возможность удобного их разделения [54]. Поверхность фотоэлектродов может дополнительно модифицироваться частицами с катализаторов, служащих стоками электронов (для фотокатода) или дырок

(для фотоанода), повышающих эффективность их разделения и, соответственно, подавляющих рекомбинацию [17].

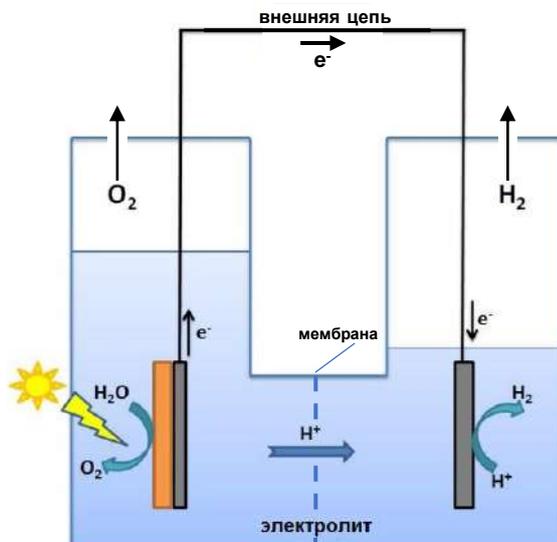


Рис. 7. Фотоэлектрохимическая ячейка для разложения воды [54]

В случае порошковых фотокатализаторов идея пространственного разнесения окислительных и восстановительных центров может быть реализована путём создания композитных материалов вида полупроводник–металл и полупроводник–полупроводник. При этом, безусловно, сохраняется проблема практического разделения продуктов реакции (например, водорода и кислорода), поскольку они неизбежно смешиваются в реакционной среде, однако фотокаталитическая активность, как правило, многократно возрастает за счёт подавления поверхностной электрон-дырочной рекомбинации и нежелательных обратных реакций [55]. Теоретические основы создания и функционирования композитных фотокатализаторов рассмотрены более подробно в подразделе 1.1.6.

1.1.5. Влияние условий проведения реакции на фотокаталитическую активность

Наблюдаемая активность гетерогенного фотокатализатора в конкретной химической реакции определяется не только его свойствами, но и условиями проведения процесса – концентрацией реагентов и самого фотокатализатора, pH среды, температурой, спектральным составом и интенсивностью излучения, а также другими факторами.

1.1.5.1. Концентрация реагентов

Для описания зависимости скорости фотокаталитической реакции от концентрации реагентов обычно применяется кинетическая модель Ленгмюра-Хиншельвуда [56], пришедшая из традиционного гетерогенного катализа [20]. В основе вывода уравнения для скорости ω простейшей гетерогенной фотокаталитической реакции, протекающей с участием одного реагента в среде условно инертного растворителя, лежат закон действующих поверхностей, принцип квазистационарных концентраций для фотогенерированных носителей заряда, а также стандартная модель Ленгмюра для однослойной адсорбции. Конечное уравнение при этом имеет вид

$$\omega = k_r \frac{k_{ads}c}{k_{ads}c + 1}$$

где c – концентрация реагента в растворе, k_r – кажущаяся константа скорости реакции и k_{ads} – константа адсорбции. В величину k_r входят константы скорости окислительного, восстановительного и рекомбинационного процессов, а также интенсивность излучения, предполагаемая постоянной. Согласно представленному уравнению, зависимость скорости реакции ω от объёмной концентрации реагента c при постоянстве иных условий имеет вид классической изотермы Ленгмюра: в области низких концентраций наблюдается практически линейное увеличение ω с ростом c , а в области высоких – постепенный выход величины ω на плато, объясняемый заполненностью всех активных центров фотокатализатора частицами адсорбированного реагента (рис. 8, а). Для удобства представления экспериментальных данных, уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда может быть линеаризовано путём перехода к координатам $\omega^{-1} - c^{-1}$ (рис. 8, б):

$$\omega^{-1} = \frac{1}{k_r k_{ads}} c^{-1} + \frac{1}{k_r}$$

Несмотря на то, что данная модель не учитывает специфику микроскопических процессов в реальных фотокаталитических системах, она, как правило, удовлетворительно описывает экспериментальные данные и потому широко используется в литературе [56].

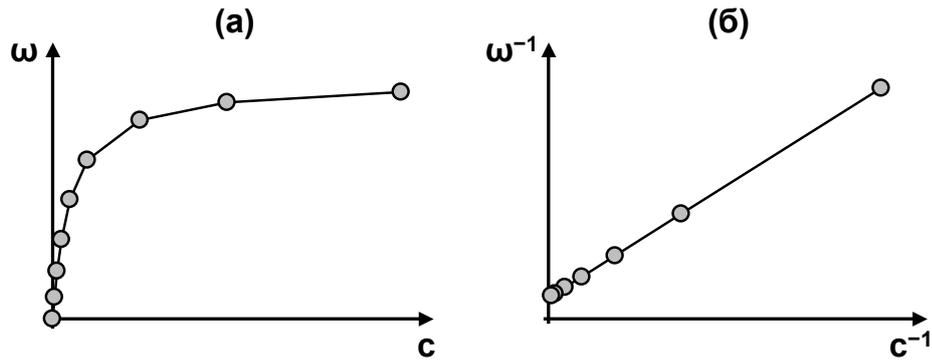


Рис. 8. Зависимость скорости фотокаталитической реакции от концентрации реагента по кинетической модели Ленгмюра-Хиншельвуда в стандартных (а) и линеаризующих координатах (б)

1.1.5.2. Концентрация фотокатализатора

В традиционном гетерогенном катализе скорость реакции обычно возрастает с увеличением загрузки катализатора, поскольку при этом растёт площадь поверхности, на которой локализуются активные центры. В случае гетерогенного фотокатализа соответствующая зависимость имеет более сложный характер и зачастую проходит через максимум (рис. 9), что подтверждается как экспериментальными данными, так и модельными расчётами [57–59]. Ключевые причины снижения скорости реакции при больших объёмных концентрациях фотокатализатора состоят в уменьшении полноты светопоглощения в сильно рассеивающей среде, замедлении диффузии реагентов и продуктов в растворе, а также повышении интенсивности протекания обратных реакций.

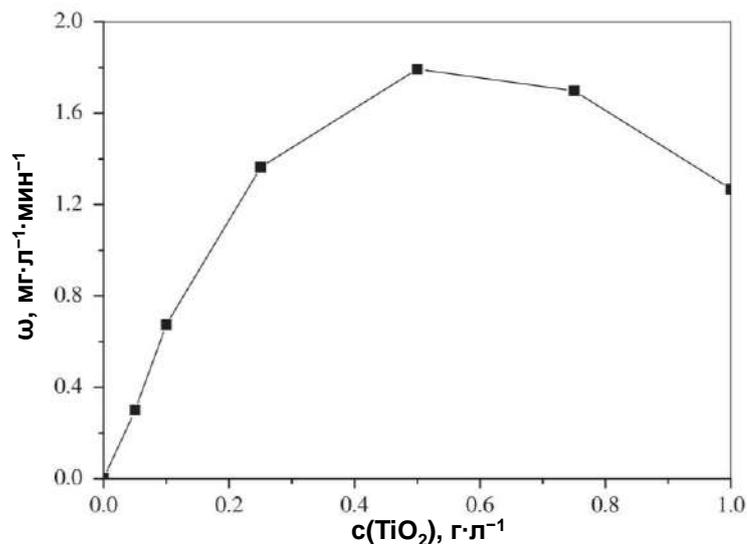


Рис. 9. Зависимость скорости фотокаталитического разложения красителя ядерного красного от объёмной концентрации TiO_2 [57]

1.1.5.3. pH реакционного раствора

Зависимость наблюдаемой фотокаталитической активности от pH среды во многом индивидуальна и определяется спецификой конкретной фотокаталитической системы. Значение pH влияет на состояние поверхности фотокатализаторов, смещение границ энергетических зон в приповерхностных слоях, химическую и агрегативно-седиментационную устойчивость, форму существования реагентов в растворе, а также окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций. Так, в случае фотокаталитического разложения воды зависимость последних от pH описывается выражением

$$E_{\text{СВЭ}} = E_{\text{СВЭ}}^0 - 0.059 \cdot \text{pH}$$

В то же время сдвиг краёв энергетических зон в приповерхностных слоях фотокатализатора при изменении pH зависит от химической природы материала [60]. Также установлено [61], что в случае диоксида титана TiO_2 и родственных оксидных фотокатализаторов эффективность адсорбции реагентов, содержащих гидроксильные группы (воды, спиртов, углеводов) существенно зависит от состояния поверхностных гидроксильных групп фотокатализатора $(\text{Ti})\text{-OH}$, причём предпочтительной для адсорбции является их нейтральная (неионизированная) форма. При подкислении среды поверхностные гидроксильные группы переходят в катионную форму $(\text{Ti})\text{-OH}_2^+$, а при подщелачивании – в анионную $(\text{Ti})\text{-O}^-$, что затрудняет адсорбцию реагентов. В случае TiO_2 наибольшее количество недиссоциированных групп достигается при значении $\text{pH} \approx 8\text{--}9$, которое и отвечает максимальной скорости фотокаталитической генерации водорода из водных растворов спиртов (рис. 10).

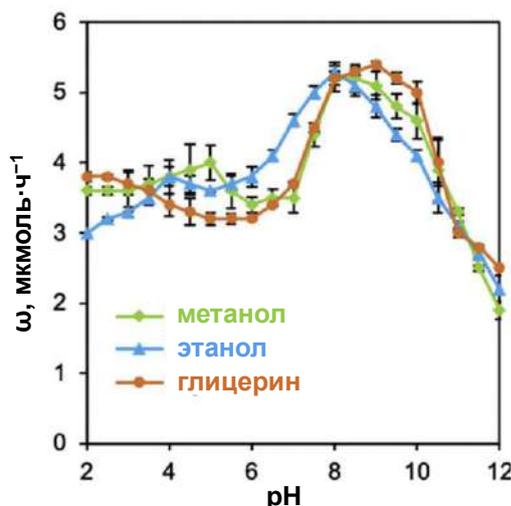


Рис. 10. Зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода в присутствии TiO_2 от pH водных растворов спиртов [61]

1.1.5.4. Температура

Влияние температуры на фотокаталитическую активность неоднозначно, поскольку фотокаталитическая реакция представляет сложный многостадийный процесс и константы скорости разных стадий зависят от температуры неодинаково. В частности, при повышении температуры непосредственно химические превращения ускоряются в соответствии со стандартным уравнением Аррениуса, тогда как десорбция реагентов начинает преобладать над сорбцией, поскольку первая обычно представляет эндотермический процесс, а вторая – экзотермический. Вследствие этого наибольшая фотокаталитическая активность, как правило, достигается при некоторой промежуточной температуре реакции, отвечающей оптимальному соотношению констант скорости собственно химических превращений и адсорбции реагентов. Так, в работе [62] было показано, что скорость фотокаталитического разложения красителя метиленового синего в присутствии диоксида титана TiO_2 возрастает при повышении температуры до $0\text{ }^\circ\text{C}$ до $20\text{ }^\circ\text{C}$ и далее до $50\text{ }^\circ\text{C}$, а при дальнейшем нагревании до $70\text{ }^\circ\text{C}$ снижается (рис. 11).

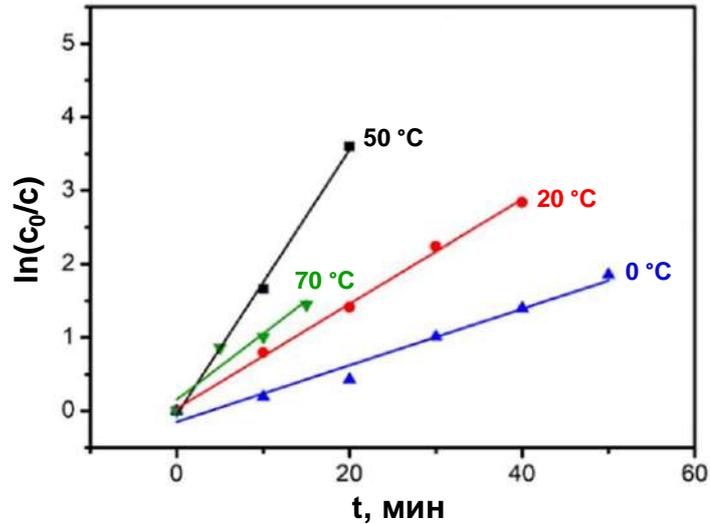


Рис. 11. Кинетические кривые фотокаталитического разложения красителя метиленового синего в присутствии TiO_2 при разных температурах [62]

1.1.5.5. Спектральный состав и интенсивность излучения

Несмотря на то, что полупроводниковый фотокатализатор потенциально способен задействовать для осуществления целевых реакций любые фотоны с энергией $h\nu > E_g$, эффективность фотокаталитического процесса существенно зависит от спектрального состава поглощаемого излучения, и квантовый выход, как правило, понижается с ростом длины волны. Так, в работе [63] было показано, что фотонная эффективность фотокаталитического окисления метанола до формальдегида в присутствии диоксида титана TiO_2 монотонно падает при увеличении длины волны используемого света (рис. 12). В частности, при переходе от 365 нм к 385 нм её величина снижается в 3 раза, а при переходе к 400 нм – почти в 25 раз. При этом зависимость фотонной эффективности реакции от длины волны практически совпадает (с точностью до постоянного множителя) с зависимостью удельного коэффициента светопоглощения фотокатализатором от того же параметра (рис. 12). Таким образом, фотоны с энергией, мало превышающей ширину запрещённой зоны, слабо поглощаются полупроводником и потому не вносят существенного вклада в наблюдаемую скорость фотокаталитической реакции, протекающей под полихроматическим излучением.

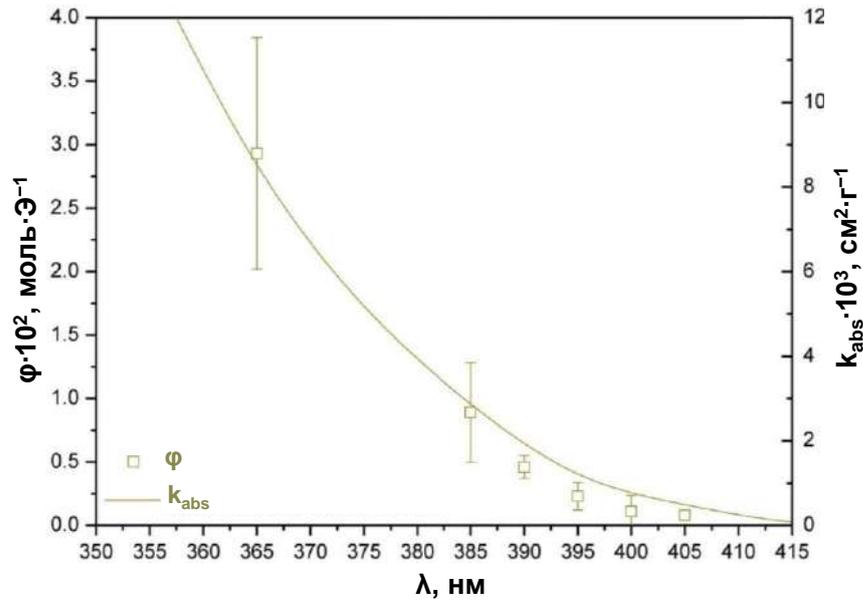


Рис. 12. Зависимость фотонной эффективности ϕ окисления метанола в присутствии TiO_2 и удельного коэффициента светопоглощения фотокатализатора k_{abs} от длины волны излучения [63]

При постоянстве спектрального состава поглощаемого излучения скорость фотокаталитической реакции повышается с ростом его интенсивности, причём при относительно малых интенсивностях света данная зависимость часто близка к линейной, а при более высоких – пропорциональна квадратному корню из величины светового потока [64]. Такой вид зависимости был, в частности, показан на примере реакции фотокаталитического разложения гербицида алахлора на диоксиде титана TiO_2 при фиксированной длительности облучения реакционного раствора (рис. 13) [65].

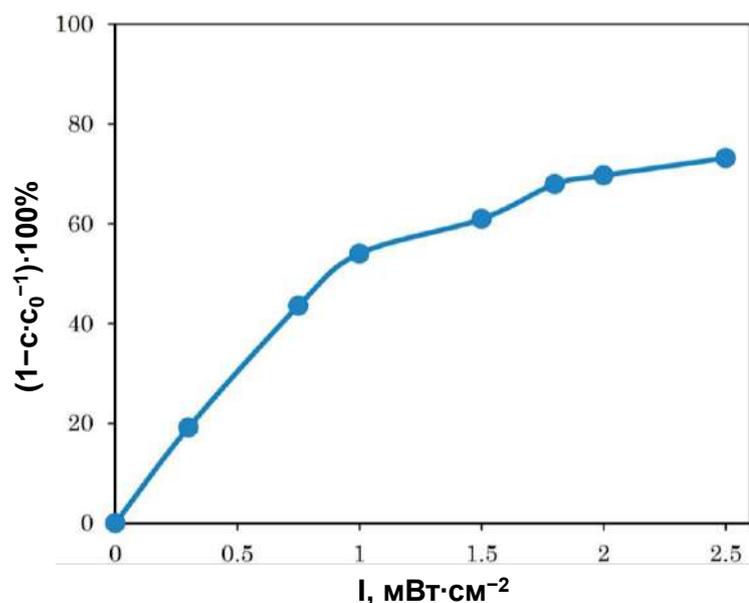


Рис. 13. Зависимость степени фотокаталитического разложения гербицида алахлора в присутствии TiO_2 от интенсивности излучения I [65]

1.1.6. Создание композитных фотокатализаторов

В настоящее время дизайн композитных фотокатализаторов является ведущим подходом к получению новых эффективных материалов для использования энергии Солнца в практически значимых химических реакциях [66]. При этом к ключевым целям создания композитов относятся подавление электрон-дырочной рекомбинации, организация пространственного разделения окислительных и восстановительных центров, расширение спектрального диапазона работы фотокатализатора, а также круга доступных для него реакций с точки зрения термодинамической разрешённости. Большинство композитных фотокатализаторов можно условно разделить на две группы по природе их компонентов – материалы вида полупроводник–металл и полупроводник–полупроводник.

1.1.6.1. Композиты полупроводник–металл

В зависимости от взаимного расположения уровней Ферми полупроводника $F_{\text{П}}$ и металла $F_{\text{М}}$ возможны два варианта реализации их электрического контакта [39]. В случае, когда $F_{\text{П}}$ лежит выше по энергии (более отрицателен на электрохимической шкале потенциалов), чем $F_{\text{М}}$, происходит переход электронов с полупроводника на металл, вследствие чего на границе раздела фаз возникает контактная разность потенциалов и величина $F_{\text{П}}$ понижается, а $F_{\text{М}}$ повышается до установления электрохимического равновесия $F_{\text{П}} = F_{\text{М}}$. При этом в приповерхностном слое полупроводника формируется электронодефицитная область – обеднённый (запорный) слой с пониженной электропроводностью, в пределах которого наблюдается изгиб границ энергетических зон. В случае обратного расположения уровней Ферми, когда $F_{\text{П}}$ располагается ниже (более положителен на электрохимической шкале), чем $F_{\text{М}}$, происходит переход электронов с металла на полупроводник с образованием в приповерхностной области последнего электроноизбыточной области – обогащённого (антизапорного) слоя, обладающего повышенной проводимостью. В первом случае переход полупроводник–металл называется барьером Шоттки, в котором транспорт электронов с полупроводника на металл затруднён (рис. 14, а), а во втором – омическим контактом, в котором электроны проводимости свободно перетекают на металл (рис. 14, б).

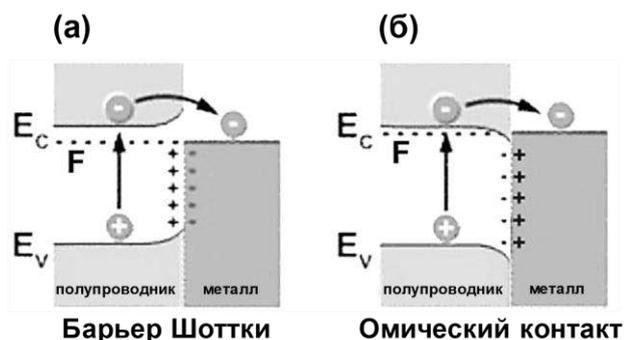


Рис. 14. Композитные фотокатализаторы вида полупроводник–металл

Омический контакт полупроводникового фотокатализатора с металлом представляет интерес как способ пространственного разделения зарядов и реализуется при создании композитов с металлическими сокатализаторами. В частности, для модификации оксидных фотокатализаторов генерации водорода обычно применяются металлы платиновой группы, наносимые на поверхность в виде наночастиц [67]. Ограниченность круга используемых металлов обусловлена рядом факторов. Во-первых, взаимное расположение энергетических уровней металла и полупроводника должно обеспечивать возможность перехода электронов проводимости на металл. При этом в широко исследуемых оксидных фотокатализаторах, таких как диоксид титана TiO_2 и титанаты, уровень Ферми располагается относительно высоко, и лишь рутений способен образовывать с ними омический контакт, тогда как в случае платины и родия это возможно только после растворения в них водорода, приводящего к подъёму уровня Ферми (рис. 15) [39]. Во-вторых, платиновые металлы (в особенности, сама платина) обладают собственными каталитическими свойствами, позволяющими понижать перенапряжение выделения водорода и тем самым ускорять целевую реакцию. В-третьих, большое значение в условиях фотокатализа имеет химическая устойчивость сокатализатора (в частности, к окислению), которая выгодно отличает благородные металлы от других представителей данного класса веществ. Каждая частица полупроводникового фотокатализатора, модифицированная металлическим сокатализатором, функционирует как микроскопическая фотоэлектрохимическая ячейка, в которой металл является катодом, а полупроводник – анодом. Как следствие, окислительные и восстановительные процессы оказываются пространственно разнесены, что подавляет поверхностную рекомбинацию и нежелательные обратные реакции,

приводя к многократному приросту фотокаталитической активности по сравнению с активностью, проявляемой исходным немодифицированным полупроводником [55].

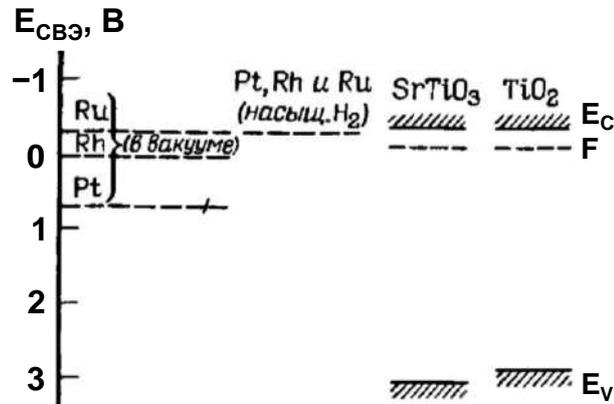


Рис. 15. Взаимное расположение энергетических уровней оксидных фотокатализаторов и металлических сокатализаторов [39]

1.1.6.2. Композиты на основе двух полупроводников

К композитным фотокатализаторам на основе двух полупроводников традиционно относят гетеропереходы I, II и III типа, p-n-переходы, а также Z-схемы и S-схемы [68], энергетическая структура и принципиальные механизмы функционирования которых показаны на рис. 16.

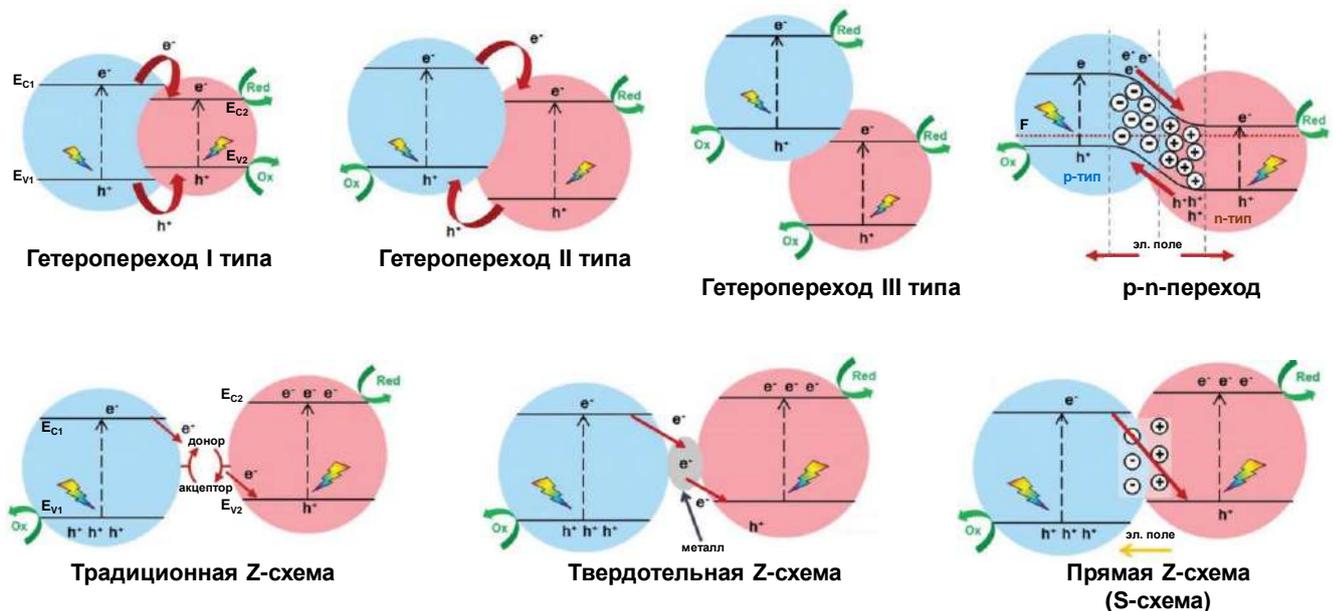


Рис. 16. Композитные фотокатализаторы на основе двух полупроводников [68]

Гетеропереход I типа возникает при контакте более широкозонного полупроводника с более узкозонным, если потенциалы потолка валентной зоны и дна зоны проводимости второго лежат в пределах границ запрещённой зоны первого. В таком случае фотогенерированные электроны и дырки с первого полупроводника переходят в

зону проводимости и валентную зону второго, соответственно, и обе полуреакции протекают преимущественно на поверхности второго полупроводника. Гетеропереход I типа не имеет большого практического значения ввиду того, что в нём не реализуется пространственное разделение зарядов и не раскрывается фотокаталитический потенциал более широкозонного полупроводника, электроны и дырки с которого мигрируют на более узкозонный полупроводник с неизбежным ослаблением своей восстановительной и окислительной способности. Однако в ряде случаев фотокатализаторы на основе гетероперехода I типа всё же превосходят по своей активности исходные компоненты ввиду некоторых частных эффектов, имеющих место в конкретных композитах. Примером такого гетероперехода может служить система $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [69].

В гетеропереходе II типа запрещённые зоны двух полупроводников частично перекрываются, при этом потолок валентной зоны и дно зоны проводимости у одного полупроводника лежат выше, чем у другого. В такой конфигурации электроны проводимости из первого полупроводника перетекают в зону проводимости второго, а дырки из второго – в валентную зону первого, за счёт чего реализуется пространственное разнесение зарядов и реакционных центров. При этом окислительные процессы происходят преимущественно на первом полупроводнике, а восстановительные – на втором. При значительном различии в ширине запрещённой зоны двух полупроводников более узкозонный из них в таком гетеропереходе можно рассматривать как фотосенсибилизатор по отношению к другому более широкозонному. Гетеропереходы II типа широко используются при создании новых фотокатализаторов на основе большинства известных полупроводниковых материалов. Их яркими примерами являются $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ [70], TiO_2/CdS [71], $\text{ZrO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ [72], $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ [73] и многие другие композиты.

В гетеропереходе III типа запрещённые зоны двух полупроводников разнесены по энергетической шкале и не перекрываются, ввиду чего перенос заряда между материалами практически не происходит и фотокаталитические свойства композита во многом представляют суперпозицию свойств компонентов, каждый из которых функционирует самостоятельно. Однако при гипотетической реализации разделения заряда между полупроводниками могут достигаться необычно высокие значения окислительно-восстановительных потенциалов фотогенерированных носителей, что

мотивирует исследователей продолжать разработку подобных гетеропереходов. Так, было установлено, что проблема переноса заряда между двумя полупроводниками с неперекрывающимися запрещёнными зонами может быть решена путём создания трёхкомпонентного композита, содержащего в качестве «контакта» между полупроводников металл (например, серебро), в котором возможен поверхностный плазмонный резонанс. Эффективность таких композитов, названных гетеропереходами типа В, была продемонстрирована, в частности, на примере систем $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{GdCrO}_3$, $\text{CuWO}_4/\text{Ag}/\text{GdCrO}_3$, $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{GdCrO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}\text{F}_{2x}/\text{Ag}/\text{GdCrO}_3$ [74,75].

В фотокатализаторах на основе р-п-перехода пространственное разделение фотогенерированных носителей заряда достигается за счёт не только относительного сдвига краёв энергетических зон, как в случае гетероперехода II типа, но и контактной разности потенциалов, возникающей на границе раздела двух полупроводников с разными типами проводимости. При этом окислительные процессы протекают на дырочном полупроводнике (р-тип), а восстановительные – на электронном (п-тип). Примерами композитных фотокатализаторов с р-п-переходом могут служить TiO_2/NiO [76], $\text{KNbO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ [77] и $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ [78].

Главным недостатком широко применяемых гетеропереходов II типа является ослабление восстановительной и окислительной способности фотогенерированных электронов и дырок, что сужает спектр разрешённых на данных фотокатализаторах реакций с термодинамической точки зрения. Попытки преодоления указанной проблемы привели к созданию так называемых Z-схем – фотокатализаторов, в которых реализуется последовательное поглощение двух фотонов, позволяющее значительно разнести по энергетической шкале потенциалы электронов и дырок. В традиционной Z-схеме, концепция которой была предложена в 1979 году [79], используются два полупроводника с частичным перекрытием запрещённых зон, перенос заряда между которыми осуществляется посредством медиатора – окислительно-восстановительной пары в растворе (например, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). При этом непосредственный физический контакт между полупроводниками отсутствует, ввиду чего такой фотокатализатор не является композитным в обычном понимании. При поглощении кванта света первым полупроводником, имеющим более низкое положение краёв зон, происходит генерация электрон-дырочной пары, после чего электрон из зоны проводимости первого

полупроводника переносится медиатором в растворе в валентную зону второго полупроводника, откуда под действием другого кванта света переходит в его зону проводимости. В такой системе целевые окислительные процессы протекают преимущественно на первом полупроводнике, а восстановительные – на втором, причём потенциалы реакционноспособных электронов и дырок тем больше, чем ближе расположены дно зоны проводимости первого полупроводника E_{C1} и потолок валентной зоны второго E_{V2} при сопоставимых значениях ширины запрещённой зоны (рис. 16). Необходимость использования в Z-схемах двух фотонов на один акт химической реакции, безусловно, приводит к снижению квантового выхода, однако позволяет осуществлять такие процессы, как разложение чистой воды, на двух относительно узкозонных полупроводниках, эффективно поглощающих видимый свет, которые в силу своей энергетической структуры не способны разлагать воду, будучи взятыми в отдельности [80].

Традиционные Z-схемы могут применяться только в жидких средах (растворах), а их эффективность страдает от побочных процессов с участием окислительно-восстановительного медиатора, в связи с чем в 2006 году были предложены твердотельные Z-схемы [81] – композитные фотокатализаторы, в которых перенос заряда между полупроводниками осуществляется через металл (например, золото) или иной проводниковый материал. Впервые такая схема была успешно реализована авторами вышеупомянутой работы в композите $TiO_2/Au/CdS$. Однако, несмотря на эффективность переноса заряда через металлический контакт и возможность функционирования твердотельных Z-схем в газообразной среде, создание такого рода композитов является сложной процедурой с препаративной точки зрения. Как следствие, растёт интерес к разработке так называемых прямых Z-схем, в которых имеет место непосредственный контакт двух полупроводников без какого-либо медиатора. Впервые подобная конфигурация композитного фотокатализатора была реализована в 2009 году на примере состава ZnO/CdS [82], за чем последовал бурный рост числа публикаций, посвящённых фотокатализаторам на основе гетеропереходов и, в особенности, Z-схем [83]. В 2020 году во избежание путаницы между твердотельными (содержащими металлический медиатор) и прямыми Z-схемами было предложено использовать для последних отдельный термин

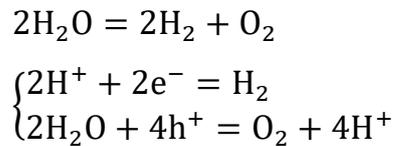
«S-схема» [84], который в настоящее время широко употребляется в качестве синонима прямой Z-схемы.

Прямая Z-схема (S-схема) представляет гетеропереход на основе двух полупроводников, у первого из которых края энергетических зон и уровень Ферми лежат ниже, чем у второго. При установлении непосредственного контакта между полупроводниками происходит миграция электронов со второго полупроводника на первый до установления равновесного значения уровня Ферми в области соприкосновения. В результате этого в первом полупроводнике формируется электроноизбыточная область, а во втором – электронодефицитная, что приводит к возникновению градиента электрического потенциала. Указанный градиент потенциала, искривление краёв зон в области контакта и кулоновские силы обеспечивают переход фотогенерированных электронов из зоны проводимости первого полупроводника в валентную зону второго, где они рекомбинируют с находящимися там дырками. Таким образом, «ненужные» с практической точки зрения носители заряда взаимно нейтрализуются, а «полезные» фотогенерированные электроны в зоне проводимости второго полупроводника и дырки в валентной зоне первого сохраняют свою высокую восстановительную и окислительную способность для осуществления целевых полуреакций [85]. Ввиду крайне эффективного разделения заряда и подавления рекомбинации разработка прямых Z-схем (S-схем) в настоящее время рассматривается как один из наиболее перспективных подходов к созданию новых высокоактивных фотокатализаторов.

1.1.7. Фотокаталитическое получение водорода: проблемы и перспективы

Фотокаталитическое разложение воды на простые вещества под действием ультрафиолетового излучения впервые продемонстрировали японские исследователи Фуджишима и Хонда в 1972 году, используя для этого фотоэлектрохимическую ячейку с фотоанодом из диоксида титана TiO_2 [86]. Именно данная работа положила начало бурному развитию «водородного» фотокатализа, остающегося ведущим направлением гетерогенного фотокатализа по сей день в свете большой значимости альтернативной энергетики для устойчивого развития человечества. Исторически в качестве основного сырья для фотокаталитического получения водорода рассматривалась вода – широкодоступный условно-бесплатный ресурс, не требующий предварительной

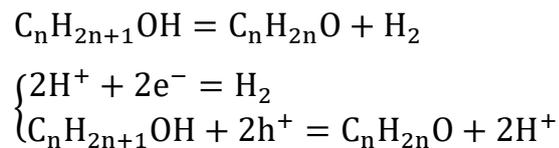
переработки. Процесс разложения воды на простые вещества, который можно представить в виде схемы



является термодинамически запрещённым в отсутствие облучения ($\Delta G^0 = 237$ кДж/моль). Хотя данная реакция осуществима в фотокаталитическом режиме, её термодинамико-кинетические особенности существенно лимитируют эффективность получения водорода [87]. Так, из-за значительной разности стандартных потенциалов выделения водорода и кислорода (1.23 В), а также перенапряжения при образовании этих газообразных продуктов для разложения воды требуются относительно широкозонные фотокатализаторы, положения краёв зон которых удовлетворяют критериям термодинамической разрешённости процесса, что ограничивает возможность использования видимого и, в особенности, ближнего инфракрасного света. Кроме того, полуреакция выделения кислорода из чистой воды является кинетически сложным четырёхэлектронным процессом, сильно лимитирующим скорость суммарной реакции. Для повышения эффективности генерации водорода из воды применяются различные подходы к модификации фотокатализаторов, рассмотренные ранее – нанесение на поверхность металлических сокатализаторов, ускоряющих полуреакции, создание Z-схем для проведения реакции на относительно узкозонных полупроводниках и т.д. Однако несмотря на существенный прогресс, достигнутый в данном направлении за последнее десятилетие [88–90], энергоэффективное разложение чистой воды на простые вещества по-прежнему остаётся серьёзным вызовом для исследователей и инженеров. В частности, тогда как эффективные сокатализаторы выделения водорода хорошо известны (платиновые металлы, никель), поиск подходящих сокатализаторов выделения кислорода по-прежнему остаётся актуальной задачей [12].

Другим активно развивающимся направлением современного гетерогенного фотокатализа является получение водорода из водных растворов органических соединений [91]. Следует сразу отметить, что в литературе такие реакции тоже зачастую именуется разложением воды, что, строго говоря, не совсем корректно. Теоретической основой генерации водорода из водно-органических смесей служит замена кинетически заторможенной полуреакции выделения кислорода, имеющей место при разложении

чистой воды, на полуреакцию окисления органического вещества (так называемого «жертвенного агента»), обычно характеризующуюся меньшим по абсолютной величине восстановительным потенциалом и протекающую со значительно большей скоростью, что, в свою очередь, позволяет достигнуть более высоких скоростей выделения водорода. В частности, при фотокаталитическом получении водорода из водных растворов первичных спиртов в простейшем случае могут происходить процессы, описываемые схемой:



Наиболее перспективным применением подобных процессов представляется фотокаталитическое производство водорода из компонентов и продуктов переработки возобновляемой растительной биомассы – биоспиртов, карбоновых кислот, углеводов и других органических соединений, которые сами по себе характеризуются относительно невысокой теплотворной способностью, однако могут быть фотокаталитически трансформированы в значительно более энергоёмкое водородное топливо. При этом более изученными на данный момент субстратами остаются биоспирты (в частности, метанол), в то время как фотокаталитической переработке углеводов в литературе уделено меньше внимания [92]. Кроме того, в настоящее время активно ведётся разработка фотокатализаторов для получения водорода путём очистки водных сред от органических загрязнителей [93–95]. В таких работах особое внимание уделяется не только скорости генерации водорода, но и полноте окисления токсичных субстратов до безвредных соединений.

В целом в сфере дизайна современных фотокаталитических систем генерации водорода из воды и водно-органических смесей, наряду с нацеленностью на достижение высокой активности и долговечности, можно также отметить следующие тенденции:

- Разработка гибридных систем, сочетающих традиционный фотокатализ (внутренний фотоэффект в полупроводнике) с дополнительным термическим или ультразвуковым воздействием (термофотокатализ [96], пьезофотокатализ [97]);
- Ориентированность на эффективное использование не только ультрафиолетового, но также видимого и ближнего инфракрасного излучения, преобладающих в солнечном спектре [98];

- Создание фотокатализаторов, не содержащих токсичных и/или дорогостоящих элементов [99];
- Создание фотокатализаторов на основе наночастиц или с их использованием для достижения развитой активной поверхности [48] и реализации специфических «наноразмерных» эффектов, таких как поверхностный плазмонный резонанс [37];
- Разработка простых в реализации и в то же время эффективных подходов к повышению фотокаталитической активности уже известных материалов.

Последняя тенденция в представленном списке имеет принципиальное значение для создания фотокаталитических систем, претендующих в перспективе на широкое практическое применение. Так, в литературе можно встретить многочисленные упоминания высокоактивных фотокатализаторов, обеспечивающих генерацию водорода с квантовым выходом, близким к 100%. Однако зачастую такие фотокатализаторы крайне сложны в создании с препаративной точки зрения, а заявленные активности достигаются лишь в узких специфических условиях (фиксированная длина волны излучения, определённый жертвенный агент в растворе и т.п.), ввиду чего соответствующие материалы могут не представлять существенного практического интереса.

1.2. Фотокатализаторы на основе слоистых перовскитоподобных оксидов

Экспериментальное открытие фотокаталитического разложения воды на диоксиде титана TiO_2 в 1972 году [86] инициировало бурную разработку новых фотокатализаторов на основе данного материала, а также других полупроводниковых оксидов (ZrO_2 , Ta_2O_5 , ZnO , SrTiO_3), сульфидов, селенидов, теллуридов, нитридов, фосфидов и карбидов. При этом оксидные фотокатализаторы и сейчас остаются одними из центральных объектов исследования в сфере фотокатализа ввиду своей энергетической структуры, подходящей для разложения воды, фотохимической устойчивости в условиях функционирования, а также доступности. В конце 1980-х годов в реакциях генерации водорода из воды и водного метанола впервые был исследован оксидный фотокатализатор на основе слоистого гексаниобата калия $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, модификация которого оксидом никеля NiO привела к достижению непревзойдённой на тот момент квантовой эффективности $\approx 3.5\%$ под ультрафиолетовым излучением [100,101]. Высокая активность указанного материала была объяснена авторами слоистым типом его структуры, что привело к интенсивному

изучению новых фотокатализаторов на основе слоистых соединений и, в особенности, слоистых перовскитоподобных оксидов, продолжающемуся по сей день [102–104].

1.2.1. Структура и классификация слоистых перовскитоподобных оксидов

Слоистые перовскитоподобные оксиды представляют твёрдые кристаллические соединения, построенные по блочному принципу, в которых двумерные блоки со структурным типом минерала перовскита CaTiO_3 (в общем случае ABO_3) чередуются с межслоевыми пространствами, содержащими простые катионы A' или катионные структурные единицы. Перовскитные блоки состоят из n слоёв соединённых вершинами металл-кислородных октаэдров BO_6 с катионом B в центре, кубооктаэдрические пространства между которыми заселяют катионы A [105]. В зависимости от значения n , обычно различают одно- ($n = 1$), двух- ($n = 2$), трёх- ($n = 3$) и четырёхслойные ($n = 4$) оксиды (рис. 17), однако возможно образование структур и с большей толщиной перовскитных блоков, а также с чередованием блоков различной толщины; предельный случай $n = \infty$ соответствует неслоистому перовскиту. Кроме того, в некоторых слоистых перовскитоподобных оксидах имеются межслоевые пространства двух разных типов, что на рис. 17 показано на примере однослойного соединения.

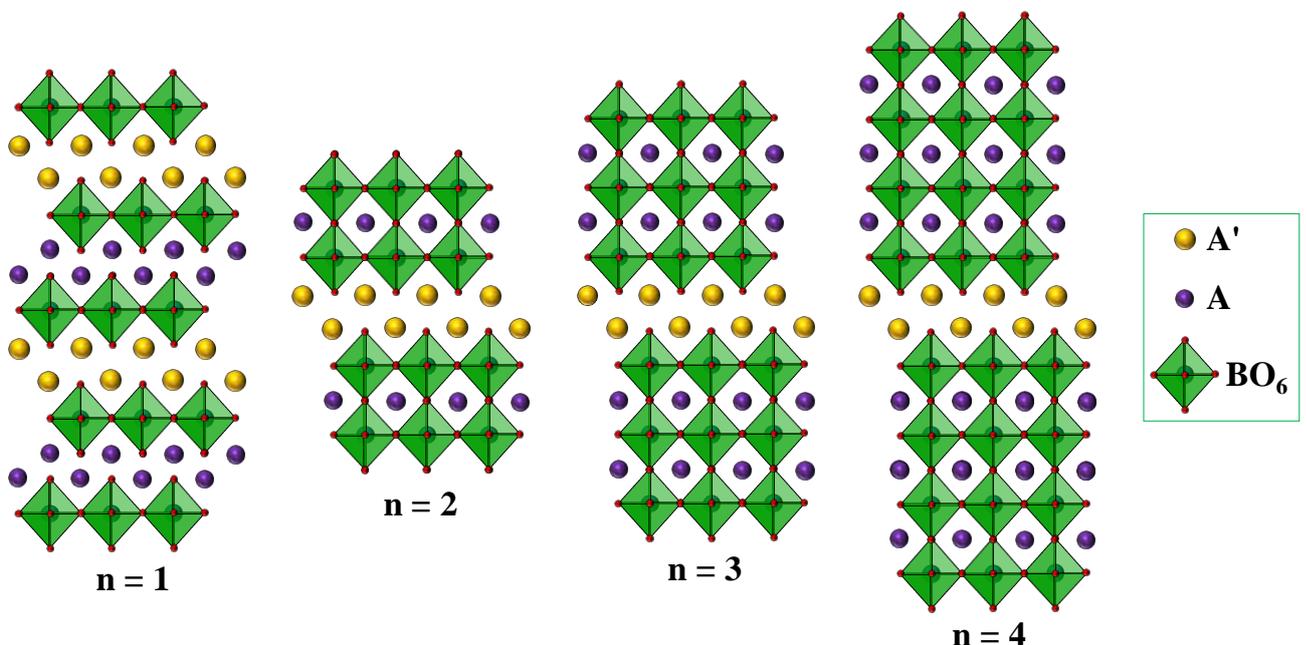


Рис. 17. Слоистые перовскитоподобные оксиды с различной толщиной n перовскитного блока

В соответствии с особенностями строения межслоевого пространства, выделяют три основных класса слоистых перовскитоподобных оксидов, названных в честь их

первых исследователей: фазы Диона-Яacobсона, Раддлесдена-Поппера и Ауривиллиуса (рис. 18) [105].

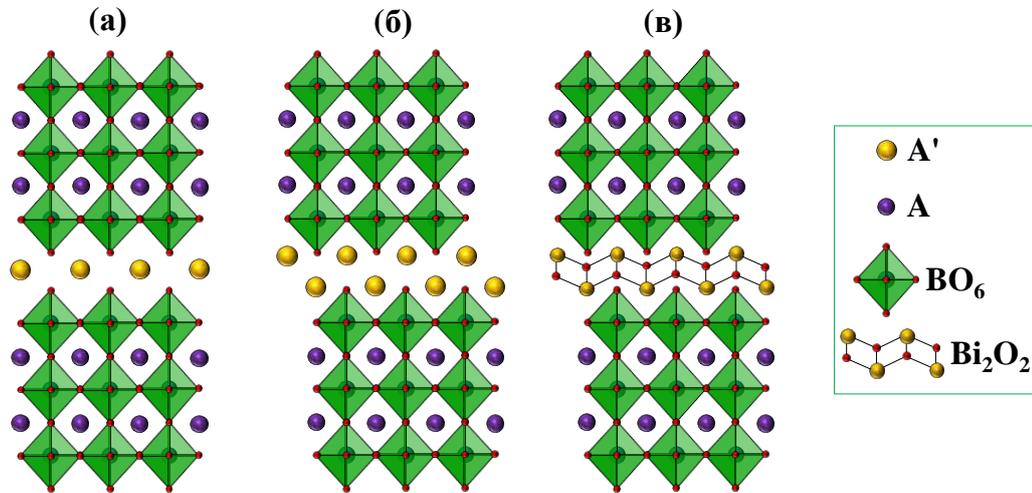


Рис. 18. Фазы Диона-Яacobсона (а), Раддлесдена-Поппера (б) и Ауривиллиуса (в)

Фазы Диона-Яacobсона (рис. 18, а) описываются общей формулой вида $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ ($n \geq 2$) или ABO_4 ($n = 1$), где A' – однозарядный межслоевой катион, A – катион щелочноземельного или переходного элемента, B – четырёх- или, чаще всего, пятизарядный переходный катион (ниобий, тантал). Данные фазы характеризуются относительно малой плотностью межслоевого заряда. Взаимное расположение соседних перовскитных блоков по горизонтали (так называемая конформация) зависит от размера A' [106]. В случае относительно крупных катионов $A' = Rb, Cs$ более характерна заслонённая конформация, при которой направленные в межслоевое пространство кислородные вершины октаэдров одного перовскитного блока расположены прямо над вершинами другого, как показано на рис. 18, а, тогда как в случае меньших катионов $A' = Li, Na, K$ более вероятна сдвинутая (полузаторможенная) или заторможенная конформация с относительным смещением соседних перовскитных блоков вдоль одной или обеих горизонтальных осей на половину соответствующего параметра решётки. Типичные представители фаз Диона-Яacobсона – двухслойные ниобаты $A'LaNb_2O_7$, а также трёхслойные ниобаты $A'Sr_2Nb_3O_{10}$ и танталаты $A'Sr_2Ta_3O_{10}$.

Состав фаз Раддлесдена-Поппера (рис. 18, б) в общем случае можно представить в виде $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, где A', A, B – использованные выше обозначения катионов, причём в качестве катиона B чаще всего выступает титан или тантал. Строение фаз Раддлесдена-Поппера может быть описано чередованием перовскитных блоков со слоями, обладающими структурой каменной соли $NaCl$. Для них характерны большая плотность

межслоевого заряда, а также заторможенная конформация, при которой имеет место относительный сдвиг соседних перовскитных блоков вдоль обеих горизонтальных осей на половину соответствующих параметров решётки, вследствие которого вершина каждого крайнего октаэдра одного блока располагается между четырьмя вершинами октаэдров соседнего [107]. Примерами фаз Раддлесдена-Поппера могут служить однослойные и трёхслойные титанаты $A'LaTiO_4$ и $A'_2La_2Ti_3O_{10}$, исследуемые в настоящей работе, а также двухслойные танталаты $A'_2CaTa_2O_7$.

Фазы Ауривиллиуса (рис. 18, в) представляют соединения вида $(Bi_2O_2)[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, в которых перовскитные блоки чередуются со слоями со структурным типом флюорита CaF_2 , образованными висмутом и кислородом. При этом катион В формально может быть трёх-, четырёх-, пяти- и шестизарядным [108]. Для большинства из них, как и для фаз Раддлесдена-Поппера, характерен относительный сдвиг соседних перовскитных блоков (заторможенная конформация). Важной особенностью фаз Ауривиллиуса является участие $6s$ -орбиталей катионов Bi^{3+} наряду с $2p$ -орбиталями кислорода в формировании валентной зоны, что обуславливает более высокое положение её потолка и, соответственно, возможность собственного поглощения видимого света [109]. Характерные представители фаз Ауривиллиуса – однослойные молибдат Bi_2MoO_6 и вольфрамат Bi_2WO_6 , двухслойный ниобат $PbBi_2Nb_2O_9$ и трёхслойный титанат $Bi_4Ti_3O_{12}$.

1.2.2. Химические свойства слоистых перовскитоподобных оксидов

Синтез большинства исходных слоистых перовскитоподобных оксидов осуществляется по высокотемпературной керамической технологии на основе простых оксидов, карбонатов или нитратов требуемых элементов. В отдельных случаях также успешно применяются методы синтеза в расплавах солей, соосаждения, сольвотермального и золь-гель синтеза, однако соответствующие подходы разработаны лишь для ограниченного круга представляющих интерес соединений [104]. Для дальнейшего управления практически значимыми свойствами слоистых перовскитоподобных оксидов и создания новых материалов на их основе используется широкий круг топохимических превращений – реакций, в ходе которых частично изменяется состав слоистого соединения при сохранении структуры относительно жёсткой перовскитной матрицы в целом, благодаря чему продукты соответствующих

превращений имеют существенные сходства с исходными объектами [110–113]. Топохимические реакции делают возможным получение многих перовскитоподобных соединений и их производных, которые не могут быть синтезированы напрямую ввиду термической неустойчивости или других причин.

Большинство химических реакций с участием слоистых перовскитоподобных оксидов можно условно разделить на две группы – реакции в блоке перовскита и реакции в межслоевом пространстве. К первой группе главным образом относится изовалентное и неизовалентное замещение (преимущественно анионное), широко применяемое и в случае неслоистых соединений. Так, в свете создания фотокатализаторов, способных функционировать под видимым излучением, особую значимость имеют реакции азотирования – частичного замещения кислорода на азот с образованием оксинитридов, при котором происходит сужение запрещённой зоны, что позволяет значительно расширить область поглощения. Упрощённо реакцию азотирования аммиаком на примере трёхслойного ниобата Диона-Якобсона можно представить в виде:



В ходе данного процесса исходно бесцветный ниобат приобретает выраженную окраску, а его ширина запрещённой зоны уменьшается приблизительно с 3.5 до 2.5 эВ [114]. Оксинитриды также были успешно получены и на основе других оксидов, в частности $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ [115], $\text{A}'\text{LaTa}_2\text{O}_7$ ($\text{A}' = \text{K}, \text{Rb}$) [116], $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [117], NaLaTiO_4 [118], KLaTiO_4 [119] и $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [120]. При этом авторами работ по азотированию ниобатов отмечалось, что данный процесс сопровождается частичным восстановлением катионов ниобия до степени окисления +4. В то же время катионное замещение в блоке перовскита как реакция пост-модификации обычно не представляется возможным, в связи с чем требуемый катионный состав задаётся на стадии синтеза исходного соединения.

Однако главный интерес при работе со слоистыми перовскитоподобными оксидами представляют химические процессы с участием их межслоевого пространства – ионный обмен (в том числе протонирование), гидратация, интеркаляция и графтинг органических соединений, а также расщепление на нанослои, большинство из которых может осуществляться методами «мягкой химии». Следует сразу отметить, что данные реакции главным образом характерны для так называемых ионообменных слоистых перовскитоподобных оксидов – фаз Диона-Якобсона и Раддлесдена-Поппера со

щелочными межслоевыми катионами. Межслоевой ионный обмен в фазах Ауривиллиуса также возможен, однако после замещения висмут-кислородного слоя на катионы соответствующие соединения перестают являться фазами Ауривиллиуса как таковыми.

Ионный обмен в слоистых перовскитоподобных оксидах состоит в замещении исходных межслоевых катионов другими катионами или катионными структурными единицами, протекающем в растворах или расплавах. При этом разница в размере катионов приводит к изменению межслоевого расстояния d , непосредственно связанного с параметром решётки c (рис. 19, а). Возможность ионного обмена существенно зависит от соотношения размеров замещающего и замещаемого катионов, а также от заряда последнего, определяющего силу его кулоновского взаимодействия с отрицательно заряженными перовскитными блоками. При прочих равных условиях быстрее протекает замещение относительно крупных катионов меньшими по размеру. Однозарядные катионы обычно замещаются сравнительно легко, в то время как многозарядные могут не поддаваться замещению вообще.

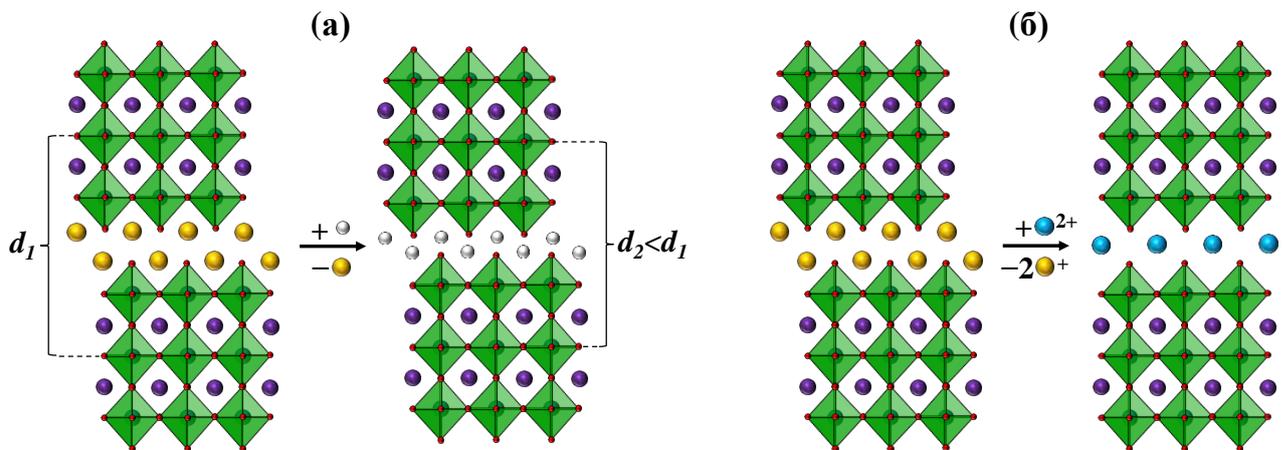


Рис. 19. Межслоевой ионный обмен в фазе Раддлесдена-Поппера с сохранением структурного типа (а) и с трансформацией в фазу Диона-Якобсона (б)

Реакции межслоевого ионного обмена служат важным инструментом для управления фотокаталитическими свойствами слоистых перовскитоподобных оксидов. Так, в исследовании [121] было установлено, что частичное замещение межслоевых катионов калия в титанате $K_2La_2Ti_3O_{10}$ на катионы щелочноземельных металлов (кальция, стронция, бария) в расплавах солей приводит к повышению фотокаталитической активности титаната в реакциях разложения метилоранжа и выделения водорода из водного метанола до 4 раз. В работе [122] аналогичным способом было проведено частичное замещение межслоевых катионов лития и калия в танталатах $LiCa_2Ta_3O_{10}$ и

$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ на натрий, позволившее повысить эффективность фотокаталитического разложения воды на простые вещества до 3.5 раз. Кроме того, межслоевой ионный обмен может быть использован для осуществления трансформаций между слоистыми фазами разных структурных типов. В частности, авторами исследования [123] катионы натрия в титанате Раддлесдена-Поппера $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ были замещены на катионы кобальта, меди и цинка, что привело к переходу заторможенной конформации в заслонённую и, соответственно, превращению титаната в фазу Диона-Якобсона $\text{MLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$), как показано на рис. 19, б, а в работе [124] путём взаимодействия титаната $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с хлоридом висмута BiOCl была успешно получена фаза Ауривиллиуса $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Частным случаем ионообменных процессов являются реакции протонирования слоистых перовскитоподобных оксидов, в ходе которых межслоевые катионы металлов замещаются на протоны в водных растворах аррениусовских кислот. При этом происходит трансформация исходных щелочных форм оксидов в так называемые протонированные формы [125]. Последние, будучи твёрдыми кислотами, представляют значительный интерес как прекурсоры для дальнейшего получения гибридных органико-неорганических материалов, а также перовскитных нанослоёв путём жидкофазного расщепления [112,113]. В отдельных случаях на основе протонированных форм могут быть получены новые щелочные формы, не поддающиеся прямому керамическому синтезу ввиду термической неустойчивости или других причин. В частности, серия однослойных титанатов KLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$ или лантаноид) была синтезирована путём обработки гидроксидом калия протонированных соединений HLnTiO_4 , полученных, в свою очередь, из керамически синтезированных прекурсоров NaLnTiO_4 [126]. Протонирование с сохранением принадлежности оксида к структурному классу возможно только в случае фаз Диона-Якобсона и Раддлесдена-Поппера. Взаимодействие фаз Ауривиллиуса с протонными кислотами (обычно – соляной кислотой) называется кислотным выщелачиванием и сопровождается их переходом в фазы Раддлесдена-Поппера [127].

Протонирование слоистых перовскитоподобных оксидов часто сопровождается их гидратацией – интеркаляцией в межслоевое пространство молекул воды, способствующей его расширению в направлении укладки перовскитных блоков (росту

межслоевого расстояния *d*). При этом протонируемость и гидратируемость существенно зависят от структурных особенностей конкретных соединений. Например, высокая степень протонирования широко известного трёхслойного ниобата Диона-Якобсона $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ достигается только в достаточно концентрированных растворах кислот [128], тогда как трёхслойный титанат Раддлесдена-Поппера $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ интенсивно протонируется даже в чистой воде [129]. Гидраты щелочной формы ниобата $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ с большим количеством межслоевой воды на данный момент неизвестны, в то время как титанат $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ образует их уже в атмосфере влажного воздуха. Однако при переходе к протонированным формам указанных оксидов наблюдается обратная ситуация: протонированный ниобат существует в высокогидратированной форме $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [130], в то время как протонированный титанат $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ содержит менее 0.5 молекул воды на формульную единицу [129].

Отдельный интерес в свете создания новых функциональных материалов представляют также реакции интеркаляции и графтинга органических соединений в межслоевом пространстве, а также расщепление слоистых перовскитоподобных оксидов на отдельные нанослои, подробно рассмотренные в подразделах 1.2.4 и 1.2.5, соответственно.

1.2.3. Роль межслоевого пространства в фотокатализе

Повышенная фотокаталитическая активность ионообменных слоистых перовскитоподобных оксидов по сравнению с неслоистыми материалами во многом обусловлена уникальной структурой перовскитных блоков, обеспечивающей эффективное разделение фотогенерированных носителей заряда, а также наличием химически активного межслоевого пространства, рассматриваемого в качестве дополнительной реакционной зоны в фотокаталитическом процессе. Данные соединения обладают большим потенциалом дальнейшей модификации путём топохимических превращений с участием межслоевой зоны, что особенно важно ввиду приближающегося исчерпания возможностей повышения активности традиционных неслоистых фотокатализаторов.

Интенсивное изучение фотокаталитически активных материалов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов началось с работы 1990 года [131], в рамках которой впервые были протестированы ниобаты Диона-Якобсона $\text{A}'\text{LaNb}_2\text{O}_7$ и

$A'\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($A' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{H}$) в реакциях генерации водорода и кислорода из водных растворов метанола и нитрата серебра, соответственно. Исследование показало, что активность ниобатов резко возрастает после протонирования их межслоевого пространства, также сопровождающегося выраженной его гидратацией. Данный экспериментальный факт навёл авторов на мысль о возможном функционировании межслоевого пространства как самостоятельной реакционной зоны наряду с внешней поверхностью фотокатализатора, в которую могут проникать молекулы воды и метанола. Косвенным подтверждением этой гипотезы стало снижение скорости фотокаталитического выделения водорода на слоистых ниобатах при увеличении длины молекул спирта в водном растворе (метанол, этанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол), которое может быть вызвано стерической затруднённостью их транспорта в межслоевую зону. При использовании в качестве фотокатализатора диоксида титана TiO_2 , лишённого возможности межслоевой интеркаляции, указанный спад активности не наблюдался [131]. Похожая тенденция была также выявлена в работе [132] на примере композита $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{SiO}_2$ с развитой микропористой структурой между перовскитными слоями. Исследование показало, что в случае исходного ниобата скорость генерации водорода резко падает с увеличением длины молекулы спирта в водном растворе (в частности, более чем на два порядка при замене метанола на *n*-пропанол), тогда как в случае композита с повышенной доступностью межслоевых пространств кратность снижения активности не превышает 8 раз. В статье [133] было установлено, что трёхслойный танталат $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$, образующий в водной среде гидрат с содержанием интеркалированной воды 1.86 молекул на формульную единицу, значительно превосходит по фотокаталитической активности в реакции разложения воды фазу $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$, практически не подвергающуюся гидратации вообще. В рамках этой же работы также были проведены фотокаталитические эксперименты в тяжёлой воде, результаты которых позволили заключить, что молекулы воды в межслоевом пространстве $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ действительно участвуют в фотокаталитическом процессе. Авторами статьи [134] была проведена гидротермальная обработка водой изначально безводного композита $\text{LiCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}/\text{NiO}_x$ при 160 °С, которая позволила получить гидрат, превосходящий исходное соединение по фотокаталитической активности в реакции разложения воды приблизительно в 2 раза. В уже упоминавшейся работе [122] была

изучена линейна танталатов $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$, в которой имело место монотонное увеличение фотокаталитической активности с увеличением степени межслоевой гидратации.

Подобные закономерности наблюдались и в случае фаз Раддлесдена-Поппера, интенсивно изучаемых как фотокатализаторы с 1997 года [135]. Так, было установлено, что среди трёхслойных титанатов $\text{A}'_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) наиболее активны в реакциях генерации водорода соединения с $\text{A}' = \text{K}, \text{Rb}$, претерпевающие частичное протонирование и гидратацию в водной среде, тогда как их аналоги с $\text{A}' = \text{Li}, \text{Na}$ существенно менее активны и в тех же условиях практически не протонируются и не гидратируются [136,137]. При частичном замещении титана на ниобий в титанате $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с образованием титанониобата $\text{RbLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ фотокаталитическая активность в реакции разложения воды падает практически на порядок, что главным образом может быть связано с утратой способности межслоевого пространства к гидратации, в то время как ширина запрещённой зоны и морфология соединения в целом сохраняются [138].

Приведённые экспериментальные факты свидетельствуют о том, что состав межслоевого пространства является одним из важнейших факторов, определяющих фотокаталитическую активность ионообменных слоистых перовскитоподобных оксидов, а целенаправленное управление им может служить мощным инструментом для её повышения.

1.2.4. Органо-неорганические производные слоистых перовскитоподобных оксидов

Органо-неорганические производные слоистых перовскитоподобных оксидов представляют гибридные соединения, состоящие из химически связанных неорганической перовскитной матрицы и органических молекул или их фрагментов в межслоевом пространстве [139,140]. В отличие от композитов, по определению состоящих из нескольких индивидуальных фаз, органо-неорганические производные являются цельными материалами с единой кристаллической решёткой. Интерес к созданию последних обусловлен возможностью объединения в одном материале практически значимых свойств неорганической и органической частей. Более того, взаимодействие между данными частями может приводить к появлению новых уникальных свойств, не характерных для исходных соединений, взятых в отдельности.

1.2.4.1. Интеркаляция и графтинг органических соединений

Исходными соединениями для синтеза большинства органо-неорганических производных служат протонированные формы оксидов, которые, являясь твёрдыми кислотами, способны взаимодействовать с рядом органических реагентов путём связывания последних в межслоевом пространстве. В зависимости от типа химической связи между неорганической матрицей и органическим компонентом, различают ионные и ковалентные органо-неорганические производные, образующиеся в ходе реакций интеркаляции и графтинга, соответственно (рис. 20) [141].

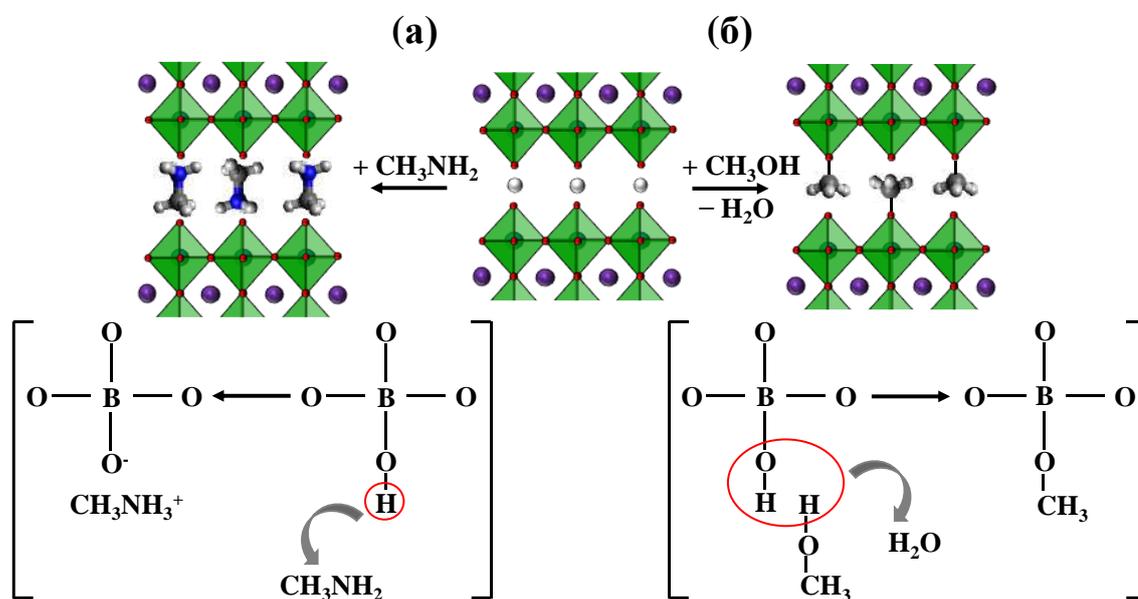
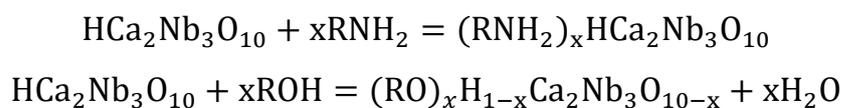


Рис. 20. Реакции интеркаляции метиламина (а) и графтинга метанола (б)

Интеркаляция представляет процесс нековалентного внедрения органических молекул в межслоевое пространство, обычно протекающий по кислотно-основному механизму (рис. 20, а) [142]. Выраженную склонность к интеркаляции проявляют органические основания (в частности, амины) – соединения, легко переходящие в катионную форму путём связывания межслоевых протонов. При этом продукты интеркаляции формально представляют органо-неорганические соли. Графтинг органических соединений заключается в ковалентном связывании их структурных фрагментов с неорганической матрицей через межслоевые кислородные вершины перовскитных октаэдров VO_6 . Обычно он протекает как реакция конденсации, т. е. сопровождается образованием низкомолекулярного побочного продукта, непрерывное отведение которого из реакционной среды может способствовать сдвигу равновесия в сторону целевого графт-производного. В роли графтируемых модификаторов могут

выступать спирты [143], углеводы [144], карбоновые [145] и фосфоновые кислоты [155], а также другие органические и элементоорганические соединения с гидроксильной группой. Наиболее известные реакции графтинга спиртов в протонированные слоистые перовскитоподобные оксиды протекают по брутто-схеме (рис. 20, б), схожей с ацилированием спиртов кислотами в органической химии (этерификация), а образующиеся при этом гибридные соединения формально представляют органо-неорганические сложные эфиры. Упрощённо реакции интеркаляции аминов и графтинга спиртов на примере ниобата $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ можно записать в виде схем:



Получение органо-неорганических производных может осуществляться как в режиме стандартного лабораторного синтеза [146], так и с применением сольвотермального [147] и сольвотермально-микроволнового [148] метода. При этом интеркаляция, как правило, требует несколько более мягких условий, чем графтинг, а использование микроволнового нагрева позволяет существенно сократить время синтеза. Получение многих органо-неорганических производных является многостадийными, поскольку исходные протонированные формы способны напрямую связывать в межслоевом пространстве лишь относительно небольшие органические структуры, которые в дальнейшем могут быть замещены более крупными [147]. Также распространена практика синтеза графт-производных на основе продуктов интеркаляции аминов, поскольку далеко не все протонированные оксиды способны вступать в реакцию графтинга напрямую [149]. Большое значение для интеркаляции и графтинга органических соединений имеет наличие молекул воды в системе (в том числе в следовых количествах или находящихся в межслоевом пространстве). В частности, в некоторых работах отмечается невозможность интеркаляции аминов и графтинга спиртов в абсолютно безводных условиях [149], а также повышенная реакционная способность гидратированных протонированных форм [150,151]. Данные факты указывают на то, что небольшие количества воды в системе могут выполнять каталитическую функцию, повышая химическую активность межслоевого пространства.

Исторически изучение органо-неорганических производных слоистых перовскитоподобных оксидов началось с работы 1987 года [146], в которой в

трёхслойный ниобат Диона-Якобсона $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ впервые была интеркалирована серия первичных аминов с различной длиной углеводородной цепи. В дальнейшем на основе оксидов данного структурного типа (в первую очередь, ниобатов $\text{H}\text{La}\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, и $\text{H}\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$) были синтезированы многочисленные органо-неорганические материалы с различными алифатическими аминами [152], диаминами [153], анилином [154], этаноламином [155], аминокислотами [155] и аминокислотами [156], пиридином [157] и другими модификаторами. Получение ковалентных органо-неорганических производных слоистых перовскитоподобных оксидов началось с графтинга первичных спиртов с различной длиной цепи, впервые описанного на примере ниобата $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ в 2003 году [151]. В последующих работах в межслоевое пространство фаз Диона-Якобсона были также успешно графтированы изопропанол [147], *трет*-бутанол [147], 4-пентен-1-ол [158], этиленгликоль [147], глюкоза [159], трифторуксусная кислота [145], алкил- и фенилфосфоновые кислоты [160], полиэфиры [161], а также кремнийорганические соединения [158]. В то же время образование органо-неорганических производных на основе фаз Раддлесдена-Поппера изучено в существенно меньшей степени. В частности, были успешно получены некоторые аминные производные танталатов $\text{H}_2\text{CaNaTa}_3\text{O}_{10}$ [162], $\text{H}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ [163], а также аминные и спиртовые производные титанатов $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ [164,165] и $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с неразветвлёнными органическими модификаторами [149,166]. Для танталата $\text{H}_2\text{CaTa}_2\text{O}_7$ помимо реакций интеркаляции первичных аминов и графтинга спиртов [167] также упоминается ковалентное внедрение в межслоевое пространство глюкозы [144].

Значительно большее количество известных органо-неорганических производных на основе ниобатов Диона-Якобсона во многом обусловлено более высокой реакционной способностью последних в процессах интеркаляции и графтинга по сравнению с титанатами Раддлесдена-Поппера. Например, протонированный ниобат $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ способен напрямую интеркалировать длинноцепочечные амины (в частности, октадециламин) [146] и вступать в реакции графтинга с простейшими спиртами (метанол, этанол) [151], тогда как протонированный титанат $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, согласно литературным данным [149,166], способен к количественному внедрению *n*-пропил- и *n*-бутиламина, а со спиртами напрямую не реагирует вообще. Данные различия в реакционной способности межслоевого пространства объясняются структурно-химическими

особенностями разных классов фаз. В частности, протонированные ниобаты и танталаты проявляют большую кислотность, чем титанаты [168,169], что благотворно сказывается на химической активности первых как твёрдых кислот в реакциях интеркаляции и графтинга. Также протонированные фазы Диона-Якобсона обычно отличаются от фаз Раддлесдена-Поппера большим количеством межслоевых молекул воды, которые, согласно представленным в литературе экспериментальным данным, необходимы для количественного протекания указанных реакций. Кроме того, для фаз Диона-Якобсона более характерна заслонённая конформация перовскитных блоков, которая может обеспечивать лучший транспорт реагентов в межслоевое пространство по сравнению с заторможенной конформацией, типичной для фаз Раддлесдена-Поппера.

Максимальное теоретически возможное количество интеркалируемого или графтируемого органического компонента определяется числом межслоевых протонов, приходящихся на формульную единицу оксида. Однако на практике оно ограничивается стерическими факторами, поскольку химически связанный через межслоевую вершину октаэдра органический компонент может пространственно блокировать соседнюю вершину [149]. Наибольшая полнота интеркаляции и графтинга достигается в случае фаз Диона-Якобсона, содержащих меньшее удельное количество межслоевых протонов; фазы Раддлесдена-Поппера обычно связывают около половины органического компонента от теоретически возможного количества.

1.2.4.2. Органо-неорганические производные как фотокатализаторы

Как было показано ранее, межслоевое пространство ионообменных слоистых перовскитоподобных оксидов может служить дополнительной реакционной зоной в фотокатализе, а его состав и стерическая доступность для реагентов значительно влияют на фотокаталитическую активность в реакциях получения водорода. В связи с этим особый интерес представляет целенаправленная его модификация с целью дальнейшего улучшения фотокаталитических свойств. Одним из видов такой модификации может являться внедрение в межслоевое пространство органических компонентов, приводящее к значительному его расширению и получению гибридных органо-неорганических фотокатализаторов. Однако, несмотря на большое количество известных на данный момент органо-неорганических производных слоистых перовскитоподобных оксидов, данные об их фотокаталитических свойствах за пределами работ соискателя практически

отсутствуют. Одной из главных причин этого, по-видимому, является ожидаемая многими исследователями неустойчивость таких соединений в условиях фотокатализа.

Единственной работой, в которой упоминается фотокаталитическая активность органо-неорганического производного в реакции получения водорода, до выхода публикаций соискателя оставалась статья [133], опубликованная в 2005 году. В ней было показано, что после интеркаляции *n*-гексилamina в трёхслойный танталат Диона-Яacobсона $\text{H}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ скорость фотокаталитического выделения водорода из чистой воды под ультрафиолетовым излучением многократно возрастает, достигая значения $0.55 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, что в 42 и 9 раз больше, чем в случае $\text{H}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Na}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$, соответственно. Однако авторами было замечено существенное снижение активности органически модифицированного образца спустя несколько часов после начала облучения, связанное с окислением интеркалированного *n*-гексилamina и последующим сужением межслоевого пространства. При этом следует отметить, что органически модифицированный танталат являлся в указанной статье лишь одним из нескольких объектов исследования, ввиду чего анализу его фотокаталитических свойств было уделено мало внимания.

В то же время в литературе имеется несколько работ, в которых рассматривается фотокаталитическая активность органо-неорганических производных слоистых оксидов применительно к процессам очистки водных сред от модельных органических загрязнителей. В частности, авторами исследования [167] было установлено, что графтинг первичных спиртов (метанола, *n*-пропанола, *n*-деканола и *n*-октадеканола) в двухслойный танталат Раддлесдена-Поппера $\text{H}_2\text{CaTa}_2\text{O}_7$ влияет на его фотокаталитическую активность в реакциях разложения родамина Б и метилоранжа под ультрафиолетовым излучением, причём скорость реакции в присутствии органически модифицированных образцов монотонно возрастает с увеличением длины углеводородной цепи межслоевых *n*-алкоксильных групп. Другими примерами органо-неорганических фотокатализаторов могут служить модифицированные полианилином слоистые ниобаты и титанаты, не обладающие перовскитной структурой, однако также подтвердившие свою эффективность в разложении метиленового голубого под видимым светом [170–172].

Приведённые примеры свидетельствуют в пользу того, что органическая модификация межслоевого пространства может служить эффективным подходом к улучшению фотокаталитических свойств слоистых материалов и потому заслуживает подробного изучения.

1.2.5. Нанослои слоистых перовскитоподобных оксидов

Одним из ведущих трендов в современной химической науке является создание наноматериалов, во многих случаях существенно превосходящих по функциональным свойствам объёмные аналоги. Разновидность таких материалов представляют нанослои со структурой перовскита – пластинчатые частицы, характеризующиеся толщиной в несколько нанометров и линейными размерами от десятков до сотен нанометров. Сохраняя практически значимые свойства исходных соединений, перовскитные нанослои выгодно отличаются от них развитой поверхностью и малым удельным объёмом, что обеспечивает увеличенное количество активных центров, способствует эффективной адсорбции реагентов и подавлению объёмной электрон-дырочной рекомбинации [48]. Как следствие, фотокатализаторы на основе нанослоёв значительно превосходят по активности исходные объёмные соединения. Кроме того, перовскитные нанослои могут служить строительными блоками для создания новых наноструктурированных фотокатализаторов путём самосборки со слоями других материалов [173].

1.2.5.1. Расщепление слоистых перовскитоподобных оксидов на нанослои

Основным методом получения перовскитных нанослоёв является жидкофазное расщепление (расслоение, эксфолиация) протонированных форм слоистых перовскитоподобных оксидов. Данный процесс состоит в разделении их структуры вдоль межслоевого пространства на отдельные неслоистые части (монослои) – перовскитные блоки исходной толщины с компенсирующими их отрицательный заряд противоионами (рис. 21). Однако на практике процесс расщепления может протекать не полностью и сопровождаться образованием слоистых наноразмерных частиц, содержащих несколько перовскитных блоков, разделённых межслоевыми пространствами. В связи с этим здесь и далее для обозначения продуктов расщепления обоих видов используются эквивалентные понятия «нанослои» и «расщеплённые формы».

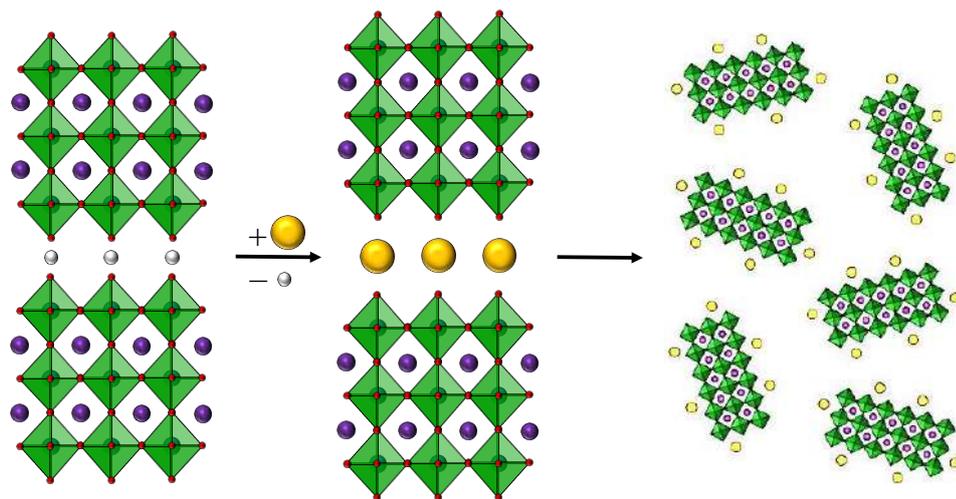


Рис. 21. Жидкофазное расщепление слоистого перовскитоподобного оксида на нанослои

Современная стратегия жидкофазного получения перовскитных нанослоёв восходит к работе 1990 года [174], в которой было показано, что интеркаляция в межслоевое пространство протонированных ниобатов Диона-Якобсона $\text{H}\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 3-5$) поверхностно-активных веществ с аминогруппой приводит к частичному расслоению объёмной структуры, а после ультразвуковой обработки полученных продуктов интеркаляции в жидкой среде образуются суспензии их наноразмерных слоёв. В настоящее время для расщепления слоистых перовскитоподобных оксидов, как правило, их межслоевое пространство предварительно расширяют путём внедрения крупных органических катионов (в частности, тетрабутиламмония TBA^+), что приводит к интенсивной интеркаляции молекул воды из раствора и, как следствие, выраженному набуханию слоистой структуры, которая при последующей ультразвуковой обработке расслаивается с образованием суспензии нанослоёв [104]. При этом процесс расслоения может проводиться под действием не только ультразвука, но и других физических факторов – например, микроволнового нагрева [175].

Также в литературе известны альтернативные стратегии жидкофазного расщепления слоистых перовскитоподобных оксидов без использования тетраалкиламмонийных катионов. В частности, в работе [176] протонированный танталат $\text{H}_2\text{V}_{10.1}\text{Sr}_{0.85}\text{Ta}_2\text{O}_7$ был предварительно модифицирован ковалентно связываемой *n*-децилфосфоновой кислотой для нейтрализации межслоевого заряда и в дальнейшем успешно расщеплён на нанослои на специальном диспергаторе с высоким сдвиговым усилием. В исследовании [156] расщепление протонированного ниобата $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

было достигнуто за счёт интеркаляции в межслоевое пространство аминокислоты, которая путём последующего подщелачивания среды была переведена в анионную форму, что вызвало расслоение образца под действием сил её электростатического отталкивания от отрицательно заряженных перовскитных блоков.

1.2.5.2. Перовскитные нанослои как фотокатализаторы

Как уже отмечалось ранее, расщепление на нанослои представляет один из перспективных подходов к созданию перовскитоподобных фотокатализаторов с развитой удельной поверхностью. При этом наиболее изученными на данный момент являются фотокатализаторы на основе нанослоёв трёхслойных ниобатов Диона-Якобсона – соединений, которые сравнительно легко поддаются жидкофазному расщеплению в водных растворах гидроксида тетрабутиламмония ТВАОН [177]. В частности, было показано, что пересобранные нанослои $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{H}\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ превосходят нерасщеплённые прекурсоры по своей фотокаталитической активности в реакциях получения водорода в 2–4 раза [178,179]. После модификации поверхности наночастицами Pt как сокатализатора они обеспечивают скорость выделения водорода из водных растворов метанола [178], изопропанола [180] и триэтаноламина [179] до 9, 0.9 и 0.53 ммоль·ч⁻¹·г⁻¹, соответственно. При этом источником излучения служит ксеноновая лампа, мощность которой в первой работе составляет 500 Вт, а во второй и третьей – 300 Вт. Для улучшения эффективности пространственного разделения фотогенерированных носителей заряда и расширения области поглощения на основе перовскитных нанослоёв были успешно созданы композитные фотокатализаторы с g-C₃N₄ [181], CdS [182–184], Co_xP [185], Mo₂C [186], CaNb₂O₆ [187], оксидом графена [188], комплексами рутения [189–191] и другими модификаторами. Многие из полученных наноструктурированных фотокатализаторов показали стабильное сохранение своей активности при циклическом функционировании на уровне не менее 80–90% от изначального значения. Однако во многих работах отсутствуют сведения о квантовых выходах или эффективностях фотокаталитических реакций, а также не приводится сравнение активности полученных композитов с активностью исходных нанослоёв в одинаковых условиях, что затрудняет анализ представленных данных.

В то же время фотокаталитические свойства расщеплённых форм титанатов Раддлесдена-Поппера (в особенности, исследуемых в рамках настоящей работы HLnTiO₄

и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) остаются практически неизученными. В частности, о жидкофазном расщеплении протонированных однослойных соединений HLnTiO_4 за пределами публикаций соискателя не сообщалось в принципе, тогда как получение нанослоёв трёхслойного титаната $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ упоминалось в литературе [162,192,193], однако они не исследовались в качестве фотокатализаторов. Причиной этого, по всей видимости, является более низкая реакционная способность титанатов Раддлесдена-Поппера по сравнению с ниобатами Диона-Якобсона, ограничивающая возможность внедрения катионов TVA^+ в межслоевое пространство и, соответственно, осложняющая количественное получение нанослоёв.

Кроме того, в доступной литературе остаётся неосвещённым принципиально важный вопрос о взаимосвязи между используемой формой перовскитных нанослоёв (исходные без пересборки, пересобранные различными методами) и проявляемой фотокаталитической активностью. В частности, нанослои могут исследоваться непосредственно после жидкофазного расщепления в полученных суспензиях, состав которых при необходимости может быть скорректирован путём диалитической очистки дисперсионной среды от ТВАОН, изменения рН, введения требуемого количества жертвенного агента и т. д. В качестве альтернативы нанослои могут быть выделены из суспензий (путём фильтрования, осаждения электролитами, сублимационной сушки, ультрацентрифугирования и т. д.) и далее повторно диспергированы в требуемом реакционном растворе. Очевидно, что пересборка нанослоёв и конкретный метод её осуществления будут оказывать влияние на их физико-химические свойства и фотокаталитическую активность. При этом анализ доступной литературы свидетельствует о том, что перовскитные нанослои в подавляющем большинстве случаев изучаются как фотокатализаторы не в исходной форме, а после пересборки. Последняя обычно осуществляется путём осаждения слоёв из суспензий под действием сильных электролитов (солей [185,186,188,194–196], кислот [179,182,184,187,189–191,197,198], щелочей [178]), приводящих к сжатию их двойного электрического слоя и, соответственно, потере агрегативно-седиментационной устойчивости. Описанный подход оказывается удобным с точки зрения практической реализации, поскольку не требует применения сложного или дорогостоящего оборудования, позволяет быстро выделить нанослои из суспензии и далее работать с ними как со стандартными

порошковыми фотокатализатором. Однако имеющиеся литературные данные не позволяют установить, является ли осаждение нанослоёв электролитами оптимальным способом их выделения с точки зрения фотокаталитической активности конечных образцов.

1.2.6. Структурно-химические особенности и фотокаталитические свойства титанатов $A'LnTiO_4$ и $A'_2Ln_2Ti_3O_{10}$

1.2.6.1. Однослойные титанаты $A'LnTiO_4$

Слоистые перовскитоподобные титанаты вида $A'LnTiO_4$ (A' = однозарядный металл или протон, $Ln = La$ или лантаноид), относящиеся к фазам Раддлесдена-Поппера, существенно отличаются от других представителей данного класса фаз. В их уникальной структуре (рис. 22, а) реализуется полное упорядочение девятикоординированных катионов A'^+ и Ln^{3+} между двумя неэквивалентными межслоевыми пространствами, разделяющими перовскитные блоки толщиной $n = 1$, обусловленное существенными различиями в размере, заряде и поляризующей способности указанных катионов [199]. При этом титан-кислородные октаэдры TiO_6 сильно искажаются по вертикали, а катионы A'^+ обладают значительной подвижностью в своём межслоевом пространстве, в силу этого являющемся химически активным. Напротив, катионы Ln^{3+} прочно связаны с перовскитными блоками посредством кулоновского взаимодействия, что объясняет инертность содержащего их межслоевого пространства.

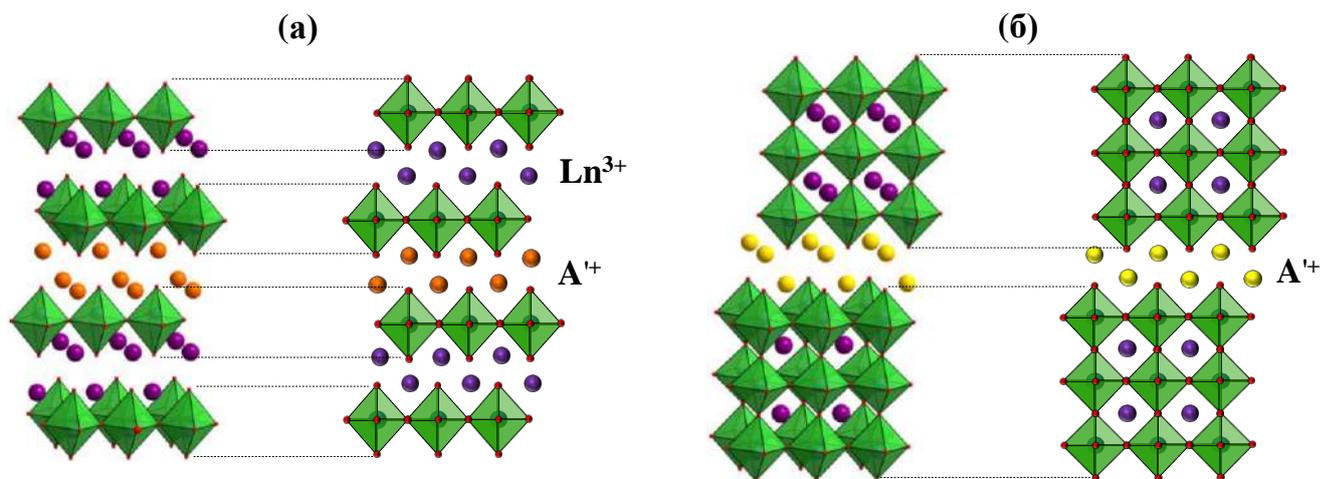


Рис. 22. Структура титанатов $A'LnTiO_4$ (а) и $A'_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (б)

Описанные структурные особенности обуславливают выраженную ионную проводимость рассматриваемых титанатов [200–203], а также высокую активность в

ионообменных реакциях, в том числе с участием двухзарядных замещающих катионов, что целенаправленно используется для синтеза новых соединений [204–207].

При контакте щелочных форм $A'LnTiO_4$ с водными растворами начинается процесс протонирования, сопровождающийся одновременной интеркаляцией воды в межслоевое пространство [208]. Степень замещения щелочных катионов на протоны для каждого конкретного титаната определяется значением pH раствора, а при фиксированном pH она возрастает в ряду $A^{+} = K^{+}, Na^{+}, Li^{+}$. Количество интеркалированной воды значительно зависит от природы межслоевых катионов обоих типов и может составлять от десятых долей до нескольких молекул в расчёте на формульную единицу титаната [126]; с ростом степени протонирования оно, как правило, уменьшается. Согласно данным работы [209], межслоевая вода существует как в нейтральной, так и катионной (гидроксониевой) форме. В водных суспензиях с $pH > 3$ обычно наблюдается существование частично протонированных гидратированных форм с общей формулой $H_xA_{1-x}LnTiO_4 \cdot yH_2O$, где x – степень протонирования, а y – количество интеркалированной воды. При большем подкислении ($pH \leq 1$) достигается полное протонирование ($x = 1$), то есть образование соединений вида $HLnTiO_4 \cdot yH_2O$ [210]. На практике протонирование однослойных титанатов $A'LnTiO_4$ осложняется сравнительно невысокой устойчивостью их перовскитных блоков к кислотному разложению, проявляющемуся при $pH < 1$, длительном выдерживании оксида в растворе кислоты и нагревании. Однако, несмотря на высокий уровень изученности ионообменных свойств рассмотренных однослойных титанатов, о получении их органо-неорганических производных, а также расщеплении протонированных форм на нанослои за пределами работ соискателя не сообщалось.

Количество публикаций, посвящённых каталитическим и фотокаталитическим свойствам однослойных титанатов $A'LnTiO_4$, относительно невелико. Так, в исследовании [211] было продемонстрировано, что титанаты $NaLaTiO_4$ и $HLaTiO_4$ могут служить эффективными катализаторами селективного *O*-трет-бутоксикарбонилирования спиртов и фенолов. В случае 4-метоксибензилового спирта каталитическая активность обоих титанатов практически одинакова и превышает проявляемую диоксидом титана TiO_2 и оксидом лантана La_2O_3 в 2.5 и 4.5 раза, соответственно. В работе [212] было изучено фотокаталитическое разложение метилоранжа как модельного загрязнителя водной среды с применением титанатов

$A'NdTiO_4$ под ультрафиолетовым излучением, скорость которого возрастала в ряду соединений с межслоевыми катионами $A'^+ = H^+, Na^+, Li^+$. В статье [213] рассматривалась возможность фотокаталитической генерации водорода из водного раствора изопропанола в аналогичной спектральной области с применением протонированных титанатов $HLnTiO_4$ ($Ln = La, Nd$) и ряда продуктов их термодеструкции. При этом было показано, что La-содержащие соединения проявляют в 2–4 раза большую активность по сравнению с Nd-содержащими, а продукты термолитиза обладают до 3 раз более высокой активностью по сравнению с исходными протонированными формами, повышающейся с ростом температуры прокаливания. В работе [119] изучалась активность композитных фотокатализаторов $KLaTiO_4/Pt$, $HLaTiO_4/Pt$, а также их азотированных производных $KLaTiO_{4-x}N_x/Pt$, $HLaTiO_{4-x}N_x/Pt$ в реакции получения водорода из водного раствора метанола под полным спектром ксеноновой лампы. Несмотря на то, что азотирование позволило сместить край длинноволнового поглощения с 350 до 586 нм, азотированные образцы показали меньшую фотокаталитическую активность по сравнению с исходными соединениями. Данный факт был объяснён авторами интенсивной рекомбинацией фотогенерированных носителей заряда на катионах Ti^{3+} и кислородных дефектах. Более того, было замечено, что щелочная азотированная форма $KLaTiO_{4-x}N_x/Pt$ в ходе фотокатализа подвергается разложению, о чём свидетельствует выделение молекулярного азота во время эксперимента. Однако позднее авторы другой работы [118] получили оксинитрид $NaLaTiO_{4-x}N_x$, на котором после модификации поверхности наночастицами Pt было успешно реализовано фотокаталитическое выделение водорода и кислорода из водных растворов жертвенных агентов под чисто видимым светом. В статье [214] было показано, что фотокаталитическая активность титаната $KLaTiO_4$ в реакции разложения чистой воды может быть повышена путём частичного замещения титана на цирконий с образованием высококристаллических фаз вида $KLaTi_{1-x}Zr_xO_4$. Зависимость активности, измеренной при прочих равных условиях, от степени замещения проходит через максимум при $x = 0.3$ и далее идёт на спад, что связано с увеличением ширины запрещённой зоны. При этом модификация поверхности фотокатализатора частицами Ni позволяет дополнительно увеличить активность в 2 раза.

1.2.6.2. Трёхслойные титанаты $A'_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Слоистые перовскитоподобные титанаты $A'_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A' = однозарядный металл или протон, $Ln = La$ или лантаноид), также относящиеся к фазам Раддлесдена-Поппера, являются существенно более изученными соединениями, чем $A'LnTiO_4$. Структура титанатов $A'_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (рис. 22, б) представляет чередование перовскитных блоков толщиной $n = 3$ с межслоевыми пространствами, содержащими катионы A'^+ , причём последние находятся в девятикоординированном кислородном окружении, а катионы Ln^{3+} – в двенадцатикоординированном [215]. В отличие от случая однослойных титанатов $A'LnTiO_4$, титан-кислородные октаэдры соединений $A'_2Ln_2Ti_3O_{10}$ обладают большей асимметрией, а межслоевые катионы A'^+ сильнее связаны с перовскитными блоками, что обуславливает меньшую ионную проводимость трёхслойных соединений [200].

Как и для фаз $A'LnTiO_4$, для трёхслойных титанатов характерны ионообменные реакции, широко применяемые в синтетических целях [123,124,216,217]. Закономерности протонирования и гидратации соединений $A'_2Ln_2Ti_3O_{10}$ носят достаточно сложный характер, проявляющийся в существовании ряда частично и полностью протонированных форм $H_{2x}A'_{2-2x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, образующихся при различных значениях pH водного раствора и содержащих неодинаковые количества интеркалированных молекул воды [129]. Кроме того, для данных соединений установлено существование гидратированных щелочных форм $A'_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, устойчивых в атмосфере влажного воздуха, а также выявлена смена заторможенной конформации перовскитных блоков на заслонённую при степени протонирования $x \approx 0.7$ [218,219]. Также из литературы известна возможность получения нанослоёв [162,192,193] и некоторых органо-неорганических производных протонированного титаната $H_2La_2Ti_3O_{10}$. В частности, охарактеризованы продукты интеркаляции *n*-пропиламина [166], *n*-бутиламина, а также графтинга *n*-пропанола, *n*-бутанола, *n*-октанола, *n*-деканола и *n*-додеканола [149].

Титанаты $A'_2Ln_2Ti_3O_{10}$ являются одними из наиболее перспективных фотокатализаторов со слоистой перовскитной структурой для получения водорода из водных сред. Фотокаталитическая активность данных соединений возрастает в ряду межслоевых катионов $A'^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$, что, по всей видимости, связано с повышением доступности межслоевого пространства для молекул воды и жертвенных агентов [136,137,218,220]. Одним из наиболее эффективных фотокатализаторов является

композит $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}/\text{NiO}_x$, на примере которого в реакции разложения чистой воды был впервые достигнут квантовый выход $\approx 5\%$ на длине волны 330 нм [138]. Следует, однако, понимать, под фотокаталитической активностью щелочных форм $\text{A}'_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в водных средах в действительности подразумевается активность частично протонированных соединений $\text{H}_{2x}\text{A}'_{2-2x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, образующихся в результате ионного обмена и гидратации, что далеко не всегда указывается в литературе в явном виде.

Основное внимание в работах последних десятилетий было уделено повышению фотокаталитической активности титанатов $\text{A}'_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ путём создания на их основе композитных материалов и частичного ионного замещения в перовскитных блоках. В частности, исследовались продукты модификации $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ металлическими сокатализаторами Ni, Pt, Au, а также частицами оксидов TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO и сульфидов CdS, PbS в реакциях получения водорода из чистой воды и водно-органических смесей; изучалась возможность расширения диапазона поглощения за счёт внедрения в перовскитную подрешётку примесных элементов – бора, азота, алюминия, ванадия, хрома, железа, никеля, цинка, галлия, ниобия, индия, олова, церия, вольфрама [12]. На основе протонированной формы $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ были успешно получены фотокаталитически активные материалы с наночастицами Fe_2O_3 и TiO_2 в межслоевом пространстве [221,222]. Помимо этого, в работе [223] была продемонстрирована возможность применения титанатов $\text{A}'_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}' = \text{K}, \text{Rb}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$) как стандартных гетерогенных катализаторов окислительной конверсии метана.

1.3. Заключение по результатам литературного обзора

Проведённый обзор литературы показал, что ионообменные слоистые перовскитоподобные оксиды представляют перспективные материалы для создания новых высокоэффективных фотокатализаторов генерации водорода. Одной из их уникальных особенностей является наличие химически активного межслоевого пространства, служащего дополнительной реакционной зоной в фотокаталитических процессах наряду с внешней поверхностью, причём состав и стерическая доступность данной зоны для реагентов существенно влияют на фотокаталитическую активность. Как следствие, особый научный интерес представляет целенаправленная топохимическая модификация межслоевой зоны с применением методов «мягкой химии» для дальнейшего улучшения фотокаталитических свойств, а также сравнительный анализ

получаемых при этом фотокатализаторов с материалами, в которых межслоевая реакционная зона трансформирована во внешнюю поверхность за счёт расщепления слоистой структуры на индивидуальные нанослои.

Однако в доступной литературе по разработке такого рода фотокатализаторов имеется ряд существенных пробелов. Во-первых, за пределами публикаций соискателя остаётся фактически не освещённым вопрос создания слоистых перовскитоподобных фотокатализаторов с органически модифицированным межслоевым пространством, которые, как будет показано далее, могут превосходить по фотокаталитической активности исходные немодифицированные соединения более чем на два порядка. Вместе с этим остаются открытыми вопросы о взаимосвязи между составом межслоевой реакционной зоны и проявляемой активностью, а также о потенциальных трансформациях межслоевых модификаторов в условиях фотокатализа. Во-вторых, создание фотокатализаторов на основе перовскитных нанослоёв, несмотря на известную эффективность данного подхода, в достаточной мере изучено лишь для узкого круга слоистых оксидов, сравнительно легко поддающихся жидкофазному расщеплению (в частности, ниобатов Диона-Якобсона $\text{AN}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$)). В то же время информация об активности нанослоёв других перспективных фотокатализаторов, таких как титанаты Раддлесдена-Поппера HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, в литературе практически отсутствует. Кроме того, имеющаяся литература не затрагивает принципиально важный вопрос о взаимосвязи между используемой формой перовскитных нанослоёв (исходные нанослои без пересборки и нанослои, пересобранные различными методами) и их фотокаталитической активностью. Как будет показано далее, используемая форма подобных фотокатализаторов сильно влияет на эффективность генерации водорода, причём характер данного влияния зависит в том числе от состава реакционного раствора. В-третьих, фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов практически не изучена в процессах получения водорода из растворов углеводов, являющихся одними из ключевых компонентов растительной биомассы.

Таким образом, несмотря на большое количество известных слоистых перовскитоподобных фотокатализаторов, некоторые перспективные подходы к управлению их фотокаталитической активностью (в частности, межслоевая органическая

модификация и расщепление на нанослои) требуют отдельного подробного исследования, которому и посвящена настоящая работа.

2. Экспериментальная часть

Настоящую работу можно условно разделить на два крупных логических блока. В первом из них подробно рассматривается новый высокоэффективный подход к управлению фотокаталитической активностью слоистых перовскитоподобных оксидов, практически не освещённый в литературе – модификация их межслоевого пространства ионно и ковалентно связанными органическими компонентами (создание гибридных органо-неорганических производных). При этом в качестве исходных объектов выбраны титанаты Раддлесдена-Поппера HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), а в качестве органических модификаторов – первичные алифатические амины и спирты с различной длиной углеводородной цепи, а также ароматические соединения, способные фотосенсибилизировать слоистый фотокатализатор, обеспечивая его функционирование не только под ультрафиолетовым, но и под видимым излучением. Полученные соединения исследуются в реакциях фотокаталитического получения водорода из водных растворов типичных продуктов переработки растительной биомассы – метанола, D-глюкозы и D-ксилозы, а также из чистой воды. Помимо изучения собственно фотокаталитической активности, в работе особое внимание уделяется всесторонней характеристике полученных объектов с привлечением широкого круга современных физико-химических методов, а также вопросу их устойчивости и потенциальных трансформаций в условиях фотокатализа. Соответствующие данные крайне важны для корректного объяснения наблюдаемых фотокаталитических свойств, поскольку большинство полученных органо-неорганических производных ранее в литературе описано не было.

Второй логический блок настоящей работы посвящён фотокатализаторам на основе нанослоёв вышеупомянутых титанатов. Несмотря на то, что расщепление слоистых фотокатализаторов на нанослои хорошо известно как эффективный метод повышения их активности, информация о фотокаталитических свойствах нанослоёв выбранных объектов практически отсутствует в литературе. При этом большое значение имеет ранее не рассматривавшийся вопрос о влиянии пересборки и её конкретного метода на физико-химические свойства и фотокаталитическую активность нанослоёв в реакциях получения водорода из различных сред, которому в настоящей работе уделяется особое внимание.

2.1. Условные обозначения

Здесь и далее протонированные формы титанатов HLaTiO_4 , HNdTiO_4 , $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{H}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ обозначаются как HLT, HNT, HLT_3 и HNT_3 , соответственно.

Для продуктов интеркаляции аминов (аминных производных) используются обозначения вида $\text{HLT} \times \text{RNH}_2$, $\text{HNT} \times \text{RNH}_2$, $\text{HLT}_3 \times \text{RNH}_2$ и $\text{HNT}_3 \times \text{RNH}_2$, а для продуктов графтинга спиртов (спиртовых производных) – $\text{HLT} \times \text{ROH}$, $\text{HNT} \times \text{ROH}$, $\text{HLT}_3 \times \text{ROH}$ и $\text{HNT}_3 \times \text{ROH}$, где R = метил Me, этил Et, *n*-пропил Pr, *n*-бутил Bu, *n*-гексил Hx, *n*-октил Oc и *n*-децил Dc.

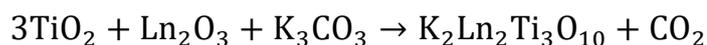
Продукты графтинга ароматических модификаторов в титанат $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (HLT_3) обозначаются как $\text{HLT}_3 \times \text{Ar}$, где Ar = фенол PhOH, пирокатехин Cat, резорцин Res, гидрохинон Hyd, пирогаллол Pуг, салициловая кислота SA, 2-аллилфенол APhOH, 4-фенилфенол PhPhOH, 2-нафтол Nph, 8-оксихинолин Oху и ализарин Ali.

Для перовскитных нанослоёв, исследуемых без пересборки, используется обозначение NSs, для пересобранных фильтрованием – filtered NSs, для пересобранных путём осаждения соляной кислотой – HCl-restacked NSs.

В конце обозначений фотокатализаторов, модифицированных наночастицами платины в качестве сокатализатора, добавляется символ /Pt.

2.2. Синтез протонированных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

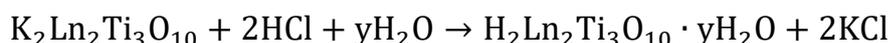
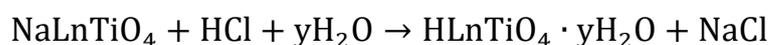
В качестве исходных соединений для создания новых фотокатализаторов в настоящей работе использовались протонированные титанаты HLT (HNT) и HLT_3 (HNT_3), полученные путём ионного обмена из соответствующих щелочных форм NaLnTiO_4 и $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln = La, Nd), синтезированных, в свою очередь, по высокотемпературной керамической технологии на воздухе при атмосферном давлении в соответствии с уравнениями реакций:



Все реагенты подвергались предварительному прокаливанию в целях удаления следов влаги. Оксиды брались в стехиометрических количествах, карбонаты – с избытком 30% для компенсации потерь при прокаливании. Смесь реагентов (шихта), рассчитанная на получение 20 г целевого продукта, помещалась в размольный стакан с шарами из нитрида кремния, заливалась *n*-гептаном и измельчалась на планетарной мельнице Fritsch

Pulverisette 7 при скорости вращения 600 об./мин в течение 2 ч. После просушивания измельчённая шихта прессовалась на гидравлическом прессе Omec PI 88.00 под давлением 50 атм в цилиндрические таблетки диаметром 1.5 см и массой 2 г, которые затем помещались в корундовые тигли с крышками из расчёта 3 таблетки на тигель и прокаливались в муфельной печи Nabertherm L-011K2RN при температуре 825 °С (в случае NaLnTiO_4) или 1100 °С (в случае $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) в течение 12 ч. После охлаждения таблетки тщательно измельчались в агатовой ступке до состояния мелкокристаллического порошка.

Протонирование щелочных форм титанатов осуществлялось в соответствии с суммарными уравнениями реакций:



В случае однослойных титанатов NaLnTiO_4 применялась одностадийная методика протонирования. Для этого порошки их щелочных форм обрабатывались 0.1 М водным раствором соляной кислоты, взятым из расчёта 200 мл раствора на 1 г оксида, при перемешивании в течение 24 ч, после чего твёрдые фазы отделялись центрифугированием и просушивались в эксикаторе над оксидом кальция при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 2 суток. Затем полученные протонированные титанаты дополнительно измельчались на планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 при скорости вращения 600 об./мин в течение 2 ч. В случае трёхслойных титанатов $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ использовалась трёхстадийная методика протонирования. На первой стадии порошки их щелочных форм выдерживались в атмосфере влажного воздуха в течение 24 ч. Полученные таким образом гидратированные щелочные формы переводились на второй стадии в частично протонированные путём обработки водой из расчёта 200 мл воды на 1 г оксида при перемешивании в течение 1 ч. На третьей стадии частично протонированные формы обрабатывались 0.1 М водным раствором соляной кислоты, взятым из расчёта 200 мл раствора на 1 г оксида, при перемешивании в течение 24 ч. После этого твёрдые фазы отделялись центрифугированием и просушивались в эксикаторе над оксидом кальция при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 2 суток. Затем полученные протонированные титанаты дополнительно измельчались на планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 при скорости вращения 600 об./мин в течение 2 ч.

2.3. Синтез органо-неорганических производных титанатов

2.3.1. Синтез аминных и спиртовых производных

Синтез аминных и спиртовых производных титанатов осуществлялся по методикам, разработанным и оптимизированным соискателем на основе экспериментальных данных, полученных им в ходе научно-исследовательской работы, а также имеющихся литературных сведений. Оптимизация методик состояла в поиске схем и условий синтеза производных, обеспечивающих получение чистых однофазных продуктов с максимально возможным содержанием органических модификаторов на имеющемся в научной группе оборудовании. Данный вопрос подробно рассмотрен в публикациях соискателя [224–226]. Общая стратегия получения органо-неорганических соединений заключалась в последовательном замещении более мелких межслоевых органических модификаторов более крупными, как показано на рис. 23.

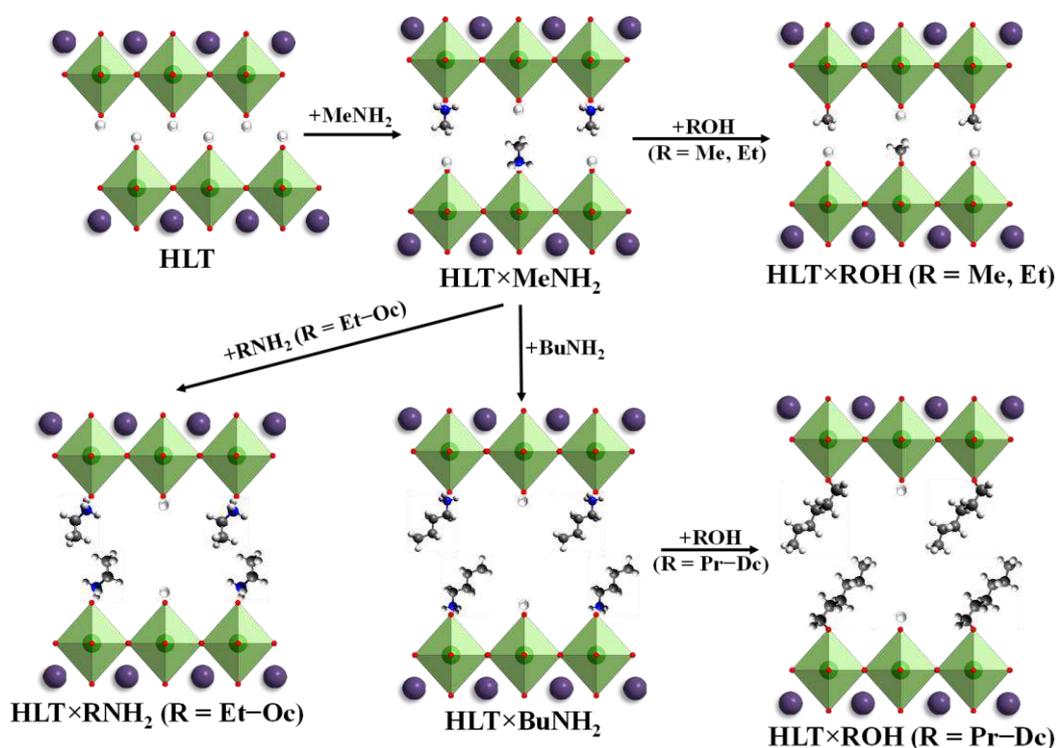
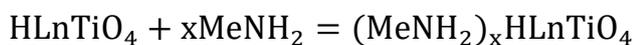


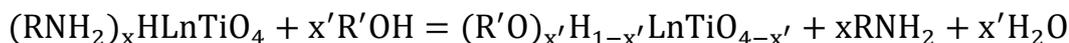
Рис. 23. Схема синтеза аминных и спиртовых производных на примере однослойного титаната HLT

Метиламинные производные HLT(HNT) x MeNH₂ и HLT₃(HNT₃) x MeNH₂ синтезировались напрямую из протонированных титанатов. Для этого 3 г каждой протонированной формы помещались в стеклянную пробирку с 30 мл 38% водного раствора метиламина, после чего реакционная смесь подвергалась ультразвуковой обработке на диспергаторе Hielscher UP200St (200 Вт) при половинной мощности

ультразвука в течение 5 мин. Затем пробирка закрывалась герметичной крышкой и суспензия перемешивалась на изотермическом ротационном шейкере при 60 °С в течение 10 суток. Для получения остальных аминопроизводных $\text{HLT}(\text{HNT}) \times \text{RNH}_2$ и $\text{HLT}_3(\text{HNT}_3) \times \text{RNH}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Hx}, \text{Oc}$) в качестве прекурсоров использовались метиламинные соединения $\text{HLT}(\text{HNT}) \times \text{MeNH}_2$ и $\text{HLT}_3(\text{HNT}_3) \times \text{MeNH}_2$. В каждом случае 1 г метиламинного производного загружался в герметично закрывающуюся стеклянную пробирку с 10 мл раствора интеркалируемого амина, после чего реакционная смесь перемешивалась при заданной температуре T в течение заданного времени D (табл. 1). Упрощённо процессы получения аминопроизводных на примере однослойных титанатов описываются уравнениями:



Синтез спиртовых производных $\text{HLT}(\text{HNT}) \times \text{ROH}$ и $\text{HLT}_3(\text{HNT}_3) \times \text{ROH}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Hx}, \text{Dc}$) производился на основе аминопроизводных в сольвотермальном режиме. В каждом случае 1 г аминопроизводного засыпался в герметичный тефлоновый сосуд стального лабораторного автоклава, содержащий 35 мл графтируемого спирта или его раствора, что соответствует объёмной степени заполнения 70%, и полученная смесь продувалась потоком аргона. После сборки и тщательного встряхивания автоклав устанавливался в специальный цилиндрический кожух и выдерживался на лабораторной плитке с внешней термодарой при заданной температуре T в течение заданного времени D (табл. 1). При этом принципиальная схема реакций на примере однослойных титанатов имеет вид:



По окончании синтезов реакционные смеси охлаждались до комнатной температуры и целевые твёрдые продукты отделялись от раствора путём вакуумного фильтрования с промывкой подходящим растворителем в целях удаления остаточного адсорбированного спирта, после чего просушивались на фильтре при комнатной температуре и переносились для хранения в пластиковые пробирки с герметичными крышками.

Табл. 1. Условия синтеза аминных и спиртовых производных титанатов

Аминные производные					
Амин	Прекурсоры	Концентрация амина, масс. %	T, °C	D, сут.	Растворитель для промывки
MeNH ₂	HLT, HNT, HLT ₃ , HNT ₃	38 (в воде)	60	10	ацетон
EtNH ₂	HLT(HNT)×MeNH ₂ , HLT ₃ (HNT ₃)×MeNH ₂	70 (в воде)	25	1	
PrNH ₂		90 (в воде)			
BuNH ₂					
HxNH ₂	30 (в <i>n</i> -гептане)	60	7	н-гексан	
OctNH ₂					
Спиртовые производные					
Спирт	Прекурсоры	Концентрация спирта, масс. %	T, °C	D, сут.	Растворитель для промывки
MeOH	HLT(HNT)×MeNH ₂ , HLT ₃ (HNT ₃)×MeNH ₂	100	100	7	ацетон
EtOH	HLT(HNT)×MeNH ₂ , HLT ₃ (HNT ₃)×BuNH ₂	96 (в воде)			
PrOH	HLT(HNT)×BuNH ₂ , HLT ₃ (HNT ₃)×BuNH ₂	100	180		
BuOH					
HxOH		30 (в <i>n</i> -гептане)	10	н-гексан	
DcOH					

2.3.2. Синтез производных с ароматическими модификаторами

Синтез производных трёхслойного титаната с ароматическими модификаторами HLT₃×Ar выполнялся к.х.н. Минич Я. А. по разработанным ею методикам. Прекурсором во всех случаях служило *n*-бутиламинное производное HLT₃×BuNH₂ массой 0.5 г. Реакции графтинга проводились в лабораторной сольвотермально-микроволновой установке Milestone Ethos Easy с использованием тефлоновых реакторов общим объёмом 100 мл, заполняемых на 25%. Продолжительность микроволнового нагрева составляла 3 ч. По окончании синтезов целевые твёрдые продукты отделялись от раствора путём центрифугирования, промывались тетрагидрофураном и ацетоном, после чего просушивались на воздухе при комнатной температуре. Остальные условия получения производных HLT₃×Ar приведены в табл. 2.

Табл. 2. Условия синтеза производных титаната HNT_3 с ароматическими модификаторами

Модификатор		Концентрация модификатора, масс. %	Растворитель	T, °C
PhOH	фенол	3.5	тетрагидрофуран	100
Cat	пирокатехин			
Res	резорцин			
Hyd	гидрохинон			
Pyr	пирогаллол			
SA	салициловая кислота			
APhOH	2-аллилфенол	100	–	130
PhPhOH	4-фенилфенол	3.5	метилэтилкетон	
Nph	2-нафтол			
Oxy	8-оксихинолин			
Ali	ализарин	1.7	тетрагидрофуран	

2.4. Жидкофазное расщепление титанатов на нанослои

2.4.1. Разработка и оптимизация методики жидкофазного расщепления

Поскольку в литературе не описано количественное расщепление титанатов HNT (HNT) и HNT_3 (HNT_3) на нанослои с достаточными для фотокаталитических исследований выходами, соискателем была проведена отработка методики жидкофазного расщепления с варьированием широкого круга условий.

Возможность количественного жидкофазного на нанослои изучалась с применением так называемых физической, химической и физико-химической стратегий. Физический метод расщепления заключался в ультразвуковой обработке слоистого прекурсора в воде без добавления ТВАОН или каких-либо других расщепляющих агентов. Химический подход состоял в перемешивании исходного соединения в водном растворе ТВАОН в течение заданного времени без применения ультразвука. Комбинированный физико-химический подход включал ультразвуковую обработку прекурсора в растворе ТВАОН с последующим перемешиванием суспензии в течение заданного времени и повторным ультразвуковым воздействием в том же режиме. При этом в качестве слоистых прекурсоров было решено использовать не только протонированные формы титанатов, но и аминопроизводные с различной длиной углеводородной цепи.

Ультразвуковая обработка осуществлялась на диспергаторе Hielscher UP200St (200 Вт) при погружении сонотрода диаметром 7 мм в стеклянную пробирку с исходной

суспензией расщепляемого прекурсора. В конце всех экспериментов полученная смесь центрифугировалась на лабораторной центрифуге Elmi CM-6MT для осаждения крупных нерасщеплённых частиц, а надосадочная суспензия нанослоёв аккуратно отбиралась при помощи стеклянной пипетки. В качестве стандартных использовались следующие условия физико-химического расщепления: навеска прекурсора (масса неорганической части без учёта интеркалированных амина и воды) $m = 30$ мг, объём раствора ТВАОН $V_{\text{ТВАОН}} = 30$ мл, его концентрация $c_{\text{ТВАОН}} = 0.004$ М, мощность ультразвука $P = 50\%$ от номинальной, длительность однократной ультразвуковой обработки $D_{\text{US}} = 5$ мин, длительность перемешивания $D_{\text{st}} = 1$ сутки, фактор разделения при центрифугировании $F = 1000$, длительность центрифугирования $D_{\text{centr}} = 1$ ч. В дальнейшем состав слоистого прекурсора и указанные условия эксперимента варьировались с целью установления оптимальной методики жидкофазного расщепления, обеспечивающей наибольшие концентрацию и выход перовскитных нанослоёв в конечных суспензиях (табл. 3).

Дальнейшее исследование перовскитных нанослоёв проводилось на примере суспензий, полученных путём расщепления этиламинных производных в вышеуказанных стандартных условиях.

Табл. 3. Изученные условия жидкофазного расщепления титанатов на нанослои

Расщепление	Прекурсор	m, мг	СТВАОН, М	Ультразвуковая обработка		D _{st} , сут.	F
				P, %	D _{US} , мин		
Физическое	HLT (HNT), HLT ₃ (HNT ₃)	30	-	100	5	1	1000
	×MeNH ₂						
Химическое	HLT (HNT), HLT ₃ (HNT ₃)	30	0.004	-	-	1	1000
	×MeNH ₂						
Физико-химическое (ниже – варьируемые параметры)	HLT (HNT), HLT ₃ (HNT ₃)	30	0.004	50	5	1	1000
	×MeNH ₂						
	×EtNH ₂						
	×PrNH ₂						
	×BuNH ₂						
	×HxNH ₂						
×OcNH ₂							
Навеска прекурсора		30	0.004	50	5	1	1000
		90	0.012				
		150	0.02				
Концентрация ТВАОН		30	0.002	50	5	1	1000
			0.004				
			0.008				
Мощность ультразвука		30	0.004	25	5	1	1000
				50			
				100			
Длительность ультразвука	×EtNH ₂	30	0.004	50	1	1	1000
					5		
					10		
Длительность перемешивания		30	0.004	50	5	1	1000
						7	
						21	
Фактор разделения		30	0.004	50	5	1	100
							500
							1000

2.4.2. Построение спектрофотометрических градуировочных зависимостей

Контроль концентрации нанослоёв в конечных суспензиях осуществлялся методом спектрофотометрии. Было установлено, что общий вид спектра для конкретного титаната в целом сохраняется во всём диапазоне протестированных условий, а оптическая плотность A линейно возрастает с объёмной концентрацией с нанослоёв в суспензии. Данный факт позволяет построить спектрофотометрические градуировочные зависимости вида $A = A(c)$ на основе некоторых стандартных суспензий, концентрация

нанослоёв в которых определена другим независимым методом, и далее применять их для расчёта концентраций в остальных случаях.

Перед построением указанных градуировочных зависимостей концентрации нанослоёв в суспензиях, полученных расщеплением этиламинных производных титанатов в стандартных условиях, были определены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой после микроволновой гомогенизации проб в 12 М соляной кислоте. Затем путём разбавления исходных суспензий 0.004 М водным раствором ТВАОН для каждого из титанатов был приготовлен ряд суспензий с различной концентрацией нанослоёв и проведён их спектрофотометрический анализ. В качестве аналитических длин волн были выбраны $\lambda = 240$ нм для НЛТ, $\lambda = 225$ нм для ННТ, $\lambda = 230$ нм для НЛТ₃ и ННТ₃, по значениям оптической плотности на которых были получены экспериментальные зависимости $A_\lambda = A_\lambda(c)$, далее аппроксимированные линейными функциями вида $A_\lambda = kc$ по методу наименьших квадратов (рис. 24).

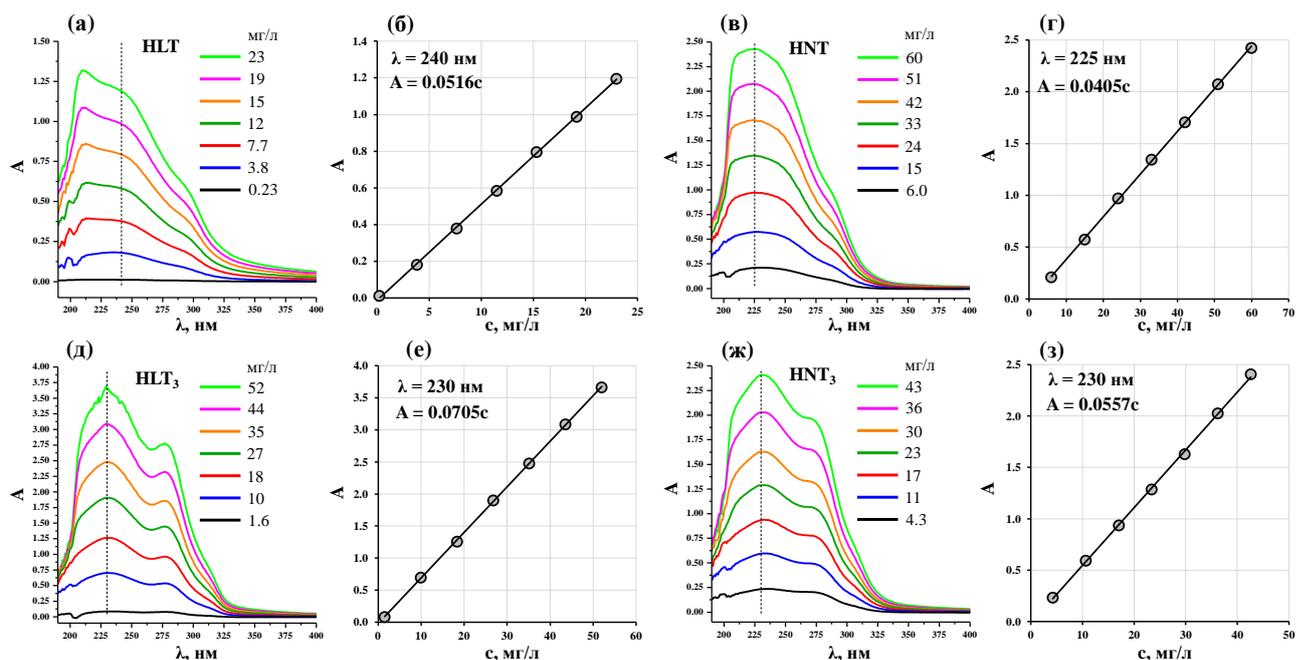


Рис. 24. Спектрофотометрические градуировочные зависимости для определения концентрации нанослоёв титанатов НЛТ (а, б), ННТ (в, г), НЛТ₃ (д, е) и ННТ₃ (ж, з)

2.4.3. Исследование устойчивости суспензий нанослоёв при изменении рН

Суспензии нанослоёв, полученные в 0.004 М водном растворе ТВАОН, характеризуются достаточным высоким значением рН ≈ 11.7 , что может быть нежелательно для фотокаталитических применений. В связи с этим отдельно изучался вопрос устойчивости данных суспензий при изменении рН дисперсионной среды.

Приблизительный диапазон значений рН, отвечающий устойчивости суспензий нанослоёв относительно быстрой коагуляции и седиментации, определялся визуально при их постепенном подщелачивании или подкислении. Для этого в каждом случае в непрерывно перемешиваемую суспензию по каплям добавлялся водный раствор гидроксида натрия или соляной кислоты в количестве, необходимом для изменения рН дисперсионной среды на 0.25 единицы. После стабилизации значения рН визуально оценивалась неоднородность рассеянного света (эффект Тиндаля) при просвечивании суспензия нанослоёв красным лазером ($\lambda = 633$ нм). Затем прибавление щёлочи или кислоты продолжалось. Эксперимент завершался при рН, отвечающем интенсивной коагуляции наночастиц с последующим образованием хлопьевидного осадка, выпадающего при отключении перемешивания. Для суспензий, попадающих в определённый таким образом диапазон устойчивости, дополнительно измерялись значения ζ -потенциала при интервале изменения рН в 0.5 единиц.

2.4.4. Нанесение нанослоёв на подложки для микроскопии

Для изучения морфологии отдельных нанослоёв без предварительной их коагуляции последние наносились на кремниевые подложки методом электростатического осаждения. Соответствующие эксперименты непосредственно выполнялись к.х.н. Минич Я. А. Перед работой подложки обрабатывались смесью концентрированной соляной кислоты и метанола, взятых в объёмном отношении 1 : 1, при температуре 60 °С в течение 30 мин, промывались дистиллированной водой, ацетоном и просушивались в потоке аргона. Затем поверхность подложек гидроксिलировалась путём обработки концентрированной серной кислотой при 60 °С в течение 30 мин. После промывки и сушки подложки погружались в водный раствор полиэтиленimina с концентрацией последнего 2.5 г/л, подкисленный до рН ≈ 9 , на 20 мин для получения положительно заряженной плёнки, требуемой для последующего электростатического нанесения отрицательных перовскитных нанослоёв. Далее подложки погружались в разбавленные суспензии нанослоёв с концентрацией последних ≈ 25 мг/л и рН ≈ 11 на 20 мин, после чего промывались дистиллированной водой и просушивались в сушильном шкафу при 250 °С в течение 30 мин.

2.4.5. Получение и пересборка нанослоёв для фотокалалитических исследований

Для сравнительного исследования фотокалалитических свойств требовалось получить три формы нанослоёв каждого из титанатов – исходные нанослои в суспензии без пересборки (NSs), а также нанослои, пересобранные двумя методами – фильтрованием (filtered NSs) и осаждением соляной кислотой (HCl-restacked NSs) (рис. 25).

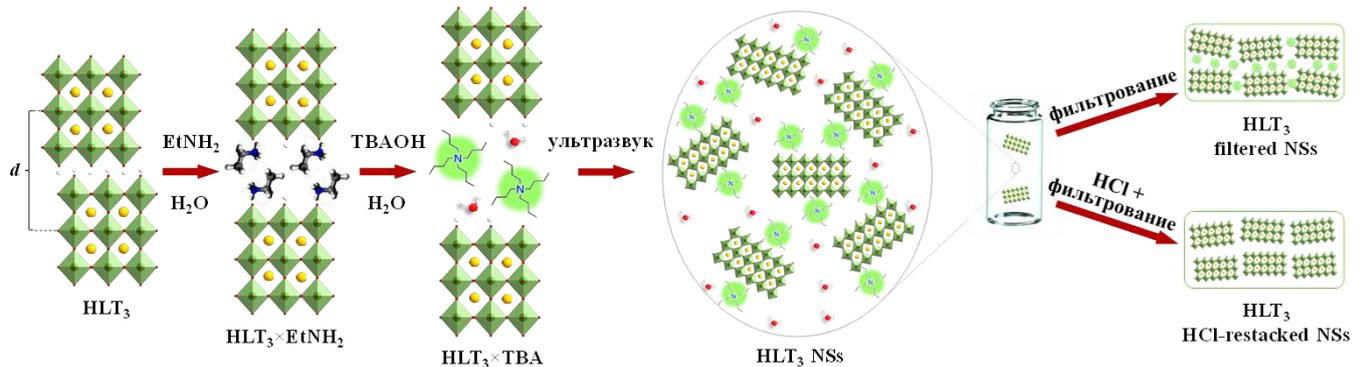


Рис. 25. Схема получения трёх форм нанослоёв для фотокалалитических исследований на примере титаната HLT₃

Для получения суспензий исходных нанослоёв титанатов (NSs) применялась методика жидкофазного расщепления, оптимизированная и масштабированная в соответствии с подходами из подраздела 2.4.1. В каждом случае 63 мг этиламинного производного загружались в пробирку с 50 мл 0.004 М водного раствора ТВАОН и обрабатывались на диспергаторе Hielscher UP200St (200 Вт) при половинной мощности ультразвука в течение 5 мин. После перемешивания в течение 7 суток полученная смесь повторно подвергалась ультразвуковой обработке длительностью 5 мин. Затем крупные нерасщеплённые частицы титанатов осаждались с применением центрифуги Elmi CM-6MT при факторе разделения $F = 1000$ в течение 1 ч и целевые надосадочные суспензии нанослоёв отбирались при помощи стеклянной пипетки. Процедура жидкофазного расщепления повторялась требуемое количество раз для накопления нужных объёмов суспензий. Концентрации нанослоёв в конечных суспензиях определялись спектрофотометрически с использованием градуировочных зависимостей, представленных в подразделе 2.4.2 (рис. 24).

Накопление фильтрованных нанослоёв (filtered NSs) осуществлялось путём вакуумного фильтрования вышеупомянутых суспензий на гидрофильных мембранных тефлоновых фильтрах с порами 200 нм из расчёта 50 мл суспензии на один фильтр.

Отфильтрованные нанослои промывались избытком горячей ($\approx 75\text{ }^\circ\text{C}$) воды, просушивались на воздухе и снимались с фильтров при помощи шпателя.

Для получения нанослоёв, осаждённых соляной кислотой (HCl-restacked NSs), суспензии при непрерывном перемешивании подкислялись её 1 М водным раствором до образования хлопьевидных агломератов ($\text{pH} < 7$), которые затем фильтровались, промывались и выделялись с фильтров, как описано выше.

2.5. Исследование фотокаталитической активности в реакциях генерации водорода

2.5.1. Устройство и принцип работы фотокаталитической установки

Кинетика фотокаталитического выделения водорода из водно-органических смесей изучалась на лабораторной фотокаталитической установке, конструкция которой была разработана к.х.н. Родионовым И. А. Основными узлами данной установки являются заменяемый источник излучения, двухсекционная реакционная ячейка с возможностью светофильтрации и термостатирования, газовый онлайн хроматограф, а также замкнутая система циркуляции газов, соединяющая последние два компонента (рис. 26).

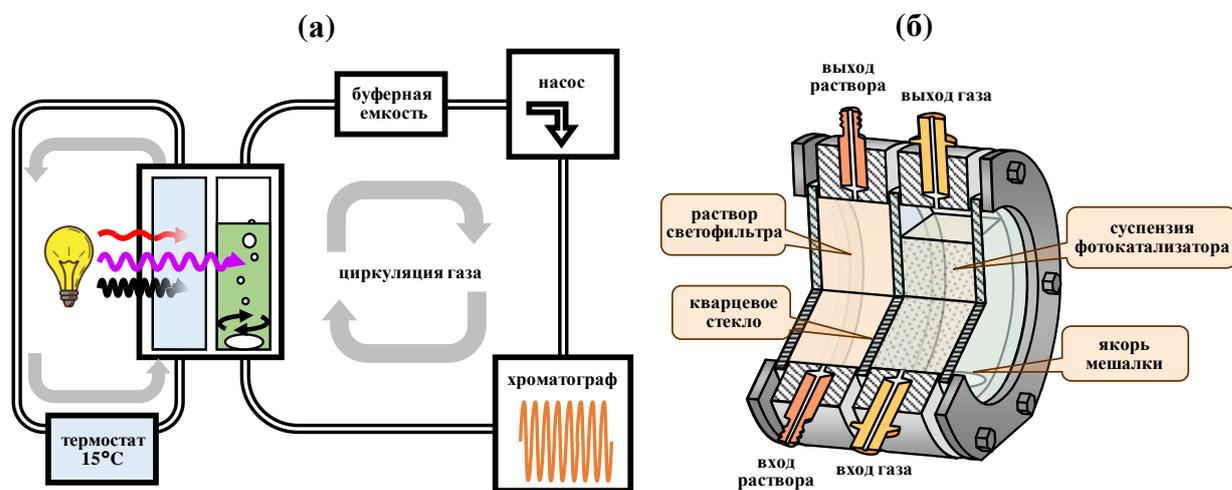


Рис. 26. Схема фотокаталитической установки (а) и реакционной ячейки (б)

Светоизлучателями, используемыми в рамках настоящей работы, являются ртутная лампа ДРТ-125 (125 Вт), ксеноновая лампа Osram XBO-150 (150 Вт) и светодиодный источник LED-425 (100 Вт). Спектры светоизлучателей, снятые при помощи портативного спектрометра Ocean Optics USB2000+, приведены на рис. 27. Ртутная лампа ДРТ-125 имеет линейчатый спектр испускания и используется главным образом как источник ультрафиолетового излучения. Ксеноновая лампа Osram XBO-150

характеризуется сплошным эмиссионным спектром, условно близким к солнечному. Светодиодный излучатель LED-425 имеет максимум испускания на длине волны 425 нм и служит источником чисто видимого света.

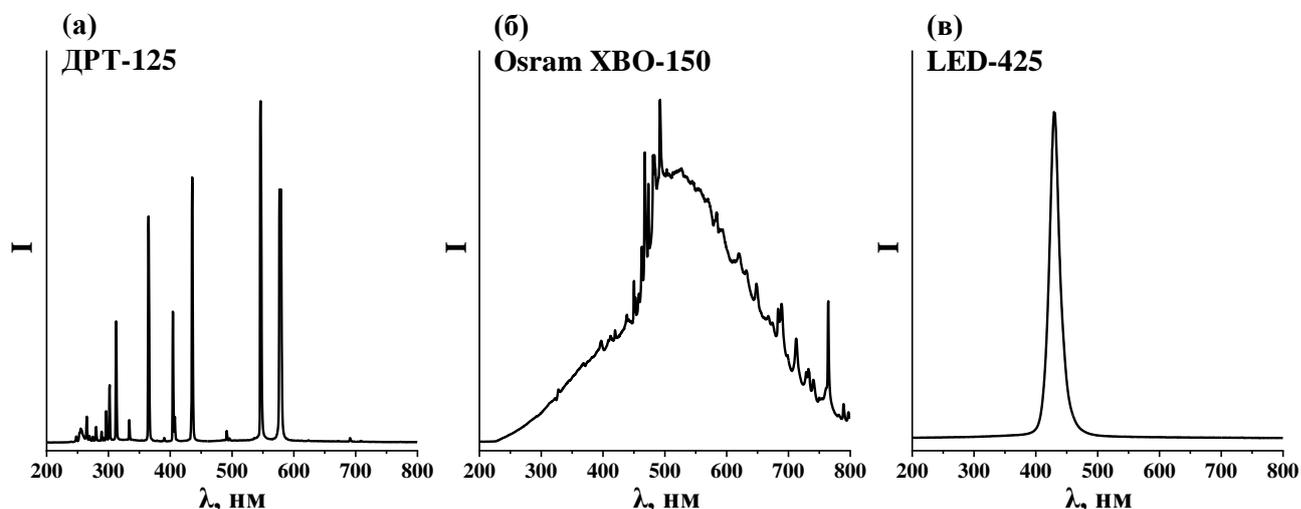


Рис. 27. Спектры используемых светоизлучателей: ртутной лампы ДРТ-125 (а), ксеноновой лампы Osram XBO-150 (б) и светодиодного источника LED-425 (в)

Фотокаталитическая ячейка представляет реактор внешнего облучения, состоящий из двух отсеков, оснащённых патрубками для подачи и отвода растворов и газов. Объём каждого отсека составляет 60 мл, а длина оптического пути в каждом отсеке – 2 см. Через ближний к лампе отсек при помощи насоса осуществляется непрерывная циркуляция жидкостного светофильтра из внешнего резервуара, установленного в холодильный термостат и поддерживаемого при заданной температуре 15 °С. В качестве светофильтра при проведении фотокаталитических экспериментов используется водный раствор солей NaBr + KCl с концентрацией каждой 6 г/л, который отсекает высокоэнергетическую часть ультрафиолетового излучения ртутной и ксеноновой ламп ($\lambda < 220$ нм), способную приводить к нежелательной реакции прямого фотолиза органических соединений, а также служит для охлаждения фотокаталитической ячейки. Дальний от лампы отсек предназначен для реакционной суспензии, интенсивно перемешиваемой якорем магнитной мешалки, размещённой непосредственно под ячейкой.

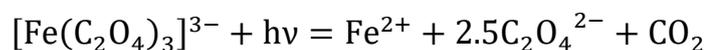
При облучении суспензии через светофильтр газообразные продукты фотокаталитической реакции поступают из ячейки в систему циркуляции газов. Последняя имеет общий объём 120 мл и состоит из двух замкнутых контуров, циркуляционного мембранного насоса, двух кранов, а также буферной ёмкости, предотвращающей попадание фотокаталитической суспензии в насос в случае её

аварийного выброса в газовый контур через верхний патрубок реакционного отсека ячейки. Переключение кранов служит для перевода системы из одного режима в другой: накопление газообразных продуктов в замкнутом контуре, подача газовой пробы на хроматограф, продувка системы аргоном с удалением газообразных продуктов в атмосферу.

Для детектирования газообразных продуктов фотокаталитической реакции служит подключенный к компьютеру газовый онлайн хроматограф Shimadzu GC-2014, оснащённый капиллярной колонкой Rt-Msieve 5A длиной 30 м с молекулярными ситами и детектором по теплопроводности. В качестве газа-носителя используется аргон. Хроматографический анализ газовой фазы осуществляется в автоматическом режиме в соответствии с заданной программой через определённые временные интервалы, а записываемая хроматограмма в режиме реального времени отображается в программе Shimadzu GCsolution на компьютере.

2.5.2. Измерение светового потока источников излучения

Под световым потоком источников в настоящей работе понималась скорость поступления фотонов определённого энергетического диапазона ($\text{ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}$) в реакционную смесь объёмом 50 мл, находящуюся в соответствующем отсеке фотокаталитической ячейки. Измерение светового потока осуществлялось по методу ферриоксалатной актинометрии, адаптированному из ГОСТ 16948-79. В качестве актинометра в рамках данного метода используется светочувствительный раствор ферриоксалата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, в котором под действием ультрафиолетового и видимого излучения с длинами волн $\lambda < 480$ нм происходит фотохимическое восстановление Fe^{II} до Fe^{III} с квантовым выходом, близким к единице:



Соответственно, на каждый поглощённый светочувствительным раствором фотон приходится образование одного иона Fe^{II} , ввиду чего прирост концентрации Fe^{II} за определённое время облучения равен количеству поступивших в систему фотонов, что позволяет рассчитать световой поток.

Световой поток источника в разных спектральных диапазонах, соответствующих областям поглощения конкретных фотокатализаторов, может быть определён с применением серии светофильтров с разными краями светопоглощения (рис. 28). Так,

световой поток в диапазоне 220–340 нм будет равен разности световых потоков, измеренных при облучении светочувствительного раствора через жидкостные светофильтры NaBr + KCl (пропускание $\lambda > 220$ нм) и KNO₃ (пропускание $\lambda > 340$ нм), а в диапазоне 220–400 нм – разности потоков, определённых через фильтры NaBr + KCl и NaNO₂ (пропускание $\lambda > 400$ нм).

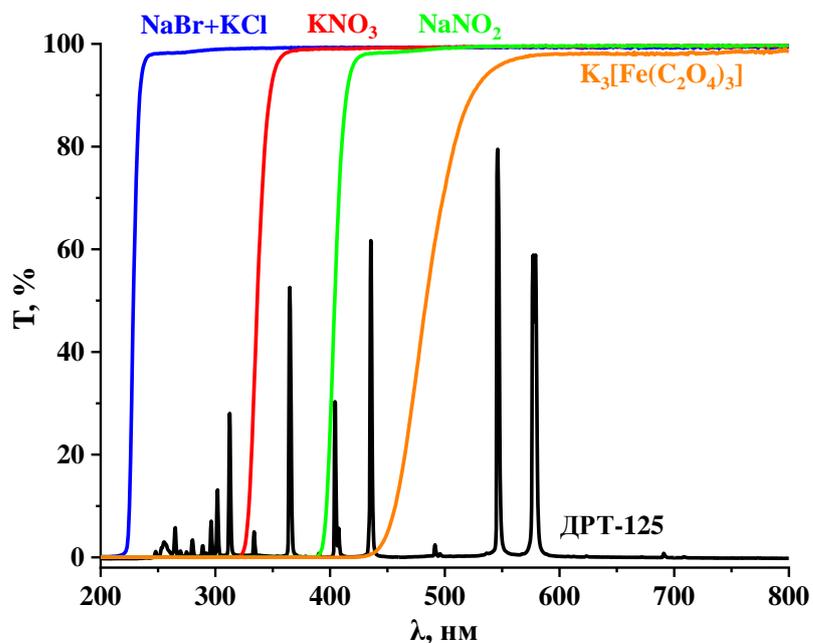


Рис. 28. Спектры пропускания жидкостных светофильтров и светочувствительного раствора-актинометра на фоне спектра излучения ртутной лампы ДРТ-125

В рамках настоящей работы актинометрические эксперименты проводились в затемнённом помещении при свете красной лампы. Для приготовления светочувствительного раствора 6.74 г ферриоксалата калия $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, что соответствует 6 г безводного комплекса, растворялись в 1 л 0.05 М серной кислоты. Далее 50 мл полученного раствора закачивались в реакционный отсек фотокаталитической ячейки, а светофильтрующий отсек заполнялся водным раствором NaBr + KCl с концентрацией каждой соли 6 г/л. Перед включением источника излучения между ним и ячейкой устанавливался металлический экран, предотвращающий поступление света в ячейку во время выхода источника на стационарный режим (≈ 5 мин). Затем экран снимался и светочувствительный раствор подвергался облучению через указанный светофильтр в течение заданного времени. Концентрация образовавшегося за время облучения Fe^{II} определялась спектрофотометрически после его связывания в окрашенный комплекс с 1,10-фенантролином. Для этого в мерной колбе объёмом 25 мл смешивались 1 мл раствора из ячейки, 5 мл 1 М ацетатного буфера с $pH \approx 4.8$ и 5 мл 0.1% водного 1,10-

фенантролина, после чего смесь доводилась до метки дистиллированной водой. После встряхивания и выдерживания в течение 10 мин снимался спектр поглощения конечного раствора в видимой области. Аналогичный эксперимент проводился и для исходного светочувствительного раствора, не подвергавшегося облучению. Концентрация образовавшегося за время облучения Fe^{II} (ммоль/л) рассчитывалась по предварительно построенной градуировочной зависимости, учитывающей разбавление растворов в процессе анализа, с использованием формулы

$$c_{\text{Fe}^{\text{II}}} = 2.233 \cdot (A_{510} - A_{510}^0)$$

где A_{510} и A_{510}^0 – оптические плотности в максимуме спектра поглощения $\lambda = 510$ нм при анализе облучённого и исходного светочувствительного раствора, соответственно. В общем случае данная концентрация отвечает поступившему в светочувствительный раствор излучению в диапазоне от 220 нм до края поглощения актинометра (≈ 480 нм) и позволяет рассчитать световой поток Φ (ммоль \cdot ч $^{-1}$) светодиодного источника LED-425, эмиссионный спектр которого целиком попадает в указанный диапазон, по формуле

$$\Phi = \frac{V \cdot c_{\text{Fe}^{\text{II}}}}{t}$$

где $V = 0.05$ л – объём облучавшегося светочувствительного раствора и t – длительность облучения (ч).

Для определения светового потока ламп ДРТ-125 и Osram XBO-150 в диапазонах 220–340 нм и 220–400 нм далее проводились аналогичные вышеописанным эксперименты по облучению светочувствительного раствора через жидкостные светофильтры KNO_3 и NaNO_2 с концентрацией солей 6 г/л. Световые потоки в указанных спектральных диапазонах вычислялись по формуле

$$\Phi = V \cdot \left(\frac{c_{\text{Fe}^{\text{II}}}}{t} - \frac{c'_{\text{Fe}^{\text{II}}}}{t'} \right)$$

где $c_{\text{Fe}^{\text{II}}}$ – концентрация образовавшегося Fe^{II} (ммоль/л) при облучении светочувствительного раствора через светофильтр $\text{NaBr} + \text{KCl}$ в течение времени t (ч), $c'_{\text{Fe}^{\text{II}}}$ – при облучении через светофильтр KNO_3 или NaNO_2 в течение времени t' (ч). Световые потоки Φ' ламп ДРТ-125 и Osram XBO-150 в иных областях спектра, не попадающих в границы поглощения использованных светофильтров, рассчитывались путём умножения экспериментально определённых потоков Φ в диапазоне 220–340 нм

или 220–400 нм на отношение интегральных интенсивностей света в интересующих диапазонах в соответствии с выражением

$$\Phi' = \Phi \cdot \frac{\int_{220}^{\lambda_{\max}} I(\lambda) d\lambda}{\int_{220}^{\lambda'} I(\lambda) d\lambda}$$

в котором $\lambda' = 340$ или 400 нм, λ_{\max} – длинноволновой край поглощения конкретного фотокатализатора, I – интенсивность излучения по спектру источника (рис. 27).

Длительность облучения в каждом случае подбиралась таким образом, чтобы, с одной стороны, образовывалось достаточное количество Fe^{II} для надёжного спектрофотометрического детектирования в диапазоне линейности градуировочной зависимости и, с другой стороны, концентрация актинометра в светочувствительном растворе сохранялась к концу облучения достаточной для полного светопоглощения в интересующей спектральной области. Эксперименты по определению светового потока каждого источника проводились 3 раза, после чего полученные значения усреднялись. Используемые времена облучения через разные светофильтры, а также полученные величины световых потоков представлены в табл. 4.

Табл. 4. Времена облучения светочувствительных растворов через разные светофильтры и величины световых потоков использовавшихся источников

Ртутная и ксеноновая лампы						
	t, с	t', с		Φ , ммоль·ч ⁻¹		
	NaBr + KCl	KNO ₃	NaNO ₂	220–340 нм	220–400 нм	220–600 нм
ДРТ-125	20	30	120	12.1	19.4	34.2
Osram XBO-150	300	600	1200	0.254	0.683	2.27
Светодиодный излучатель						
	t, с		Φ , ммоль·ч ⁻¹ (425 ± 25 нм)			
LED-425	5		≈ 100			

2.5.3. Постановка фотокаталитических экспериментов

Полученные фотокатализаторы систематически исследовались в реакциях получения водорода из водных растворов типичных продуктов переработки растительной биомассы – метанола, D-глюкозы и D-ксилозы, а также чистой дистиллированной воды. Аминные и спиртовые производные, а также нанослои титанатов тестировались под средним и ближним ультрафиолетовым излучением ртутной лампы ДРТ-125.

Производные с ароматическими модификаторами дополнительно изучались под излучением ксеноновой лампы Osram XBO-150, приближённо соответствующим солнечному, и светодиодного источника LED-425, генерирующего чисто видимый свет с максимумом на длине волны 425 нм. Активность полученных фотокатализаторов измерялась как без сокатализатора, так и после модификации поверхности наночастицами Pt, и сравнивалась с активностью исходных протонированных титанатов HLT (HNT) и HLT₃ (HNT₃), а также диоксида титана TiO₂ марки P25 Degussa – «золотого стандарта» в сфере гетерогенного фотокатализа, измеренной соискателем в идентичных условиях.

2.5.3.1. Измерение фотокаталитической активности без сокатализатора

Эксперименты по исследованию активности порошкообразных фотокатализаторов (то есть всех фотокатализаторов в настоящей работе, за исключением исходных нанослоёв титанатов без пересборки – NSs) проводились следующим образом. Навеска 27 мг исследуемого образца загружалась в круглодонную колбу с 54 мл 1% (мол.) водного раствора выбранного органического соединения или дистиллированной воды, что отвечает объёмной концентрации фотокатализатора 500 мг/л. Колба с указанной смесью запечатывалась лабораторной плёнкой Parafilm M и подвергалась ультразвуковой обработке в ванне Elmasonic S10H (60 Вт) в течение 10 мин. После запуска циркуляции светофильтра NaBr + KCl и включения магнитной мешалки полученная суспензия целиком закачивалась в реакционный отсек фотокаталитической ячейки через нижний патрубок путём создания разрежения в отсеке работающим мембранным насосом. Затем включался источник излучения и одновременно с этим запускалась продувка системы аргоном в целях удаления воздуха. Спустя 15 мин через верхний патрубок реакционного отсека при помощи шприца осуществлялся отбор 4 мл суспензии для установления фактической объёмной концентрации фотокатализатора и pH среды перед началом фотокаталитического эксперимента (c_1 , pH₁). По прошествии 15 мин с момента пробоотбора продувка аргоном прекращалась, и начиналось накопление газообразных продуктов фотокаталитической реакции в замкнутой системе газовой циркуляции общей длительностью 2 ч, в ходе которого состав газовой фазы анализировался хроматографически через фиксированные промежутки времени, равные 15 мин. После этого источник излучения выключался, и в течение следующих 45 мин отслеживалась

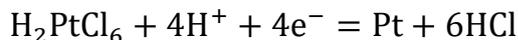
потенциальная активность катализатора в темновом режиме. После темновой стадии осуществлялся отбор 4 мл суспензии для установления фактической концентрации фотокатализатора и pH среды в конце фотокаталитического эксперимента (c_2 , pH₂). При тестировании аминных и спиртовых производных дополнительно контролировалось их потенциальное расщепление на нанослои в процессе фотокатализа. В целях этого 30 мл оставшейся суспензии переливались через нижний патрубок реакционного отсека в стеклянную пробирку и центрифугировались на лабораторной центрифуге Elmi CM-6MT при факторе разделения $F = 1000$ в течение 1 ч для осаждения крупных нерасщеплённых частиц, после чего определялись концентрация потенциально присутствующей расщеплённой на нанослои формы фотокатализатора в надосадочном растворе и pH среды (c_3 , pH₃).

Исходные нанослои титанатов без пересборки (NSs) исследовались как фотокатализаторы в ТВАОН-содержащих суспензиях, полученных в ходе жидкофазного расщепления. Концентрация нанослоёв HLT исходно составляла ≈ 250 мг/л, суспензии нанослоёв HNT, HLT₃ и HNT₃ разбавлялись 0.004 М водным раствором ТВАОН до ≈ 500 мг/л. Все суспензии нанослоёв при интенсивном перемешивании подкислялись 1 М соляной кислотой до значения pH ≈ 6 , соответствующего суспензиям протонированных титанатов. При исследовании фотокаталитического получения водорода из метанола, D-глюкозы и D-ксилозы в суспензии вводились необходимые количества указанных органических соединений для достижения той же объёмной концентрации, что и при работе с порошкообразными фотокатализаторами. В остальном методика проведения фотокаталитических экспериментов с исходными нанослоями соответствовала описанной выше.

2.5.3.2. Измерение фотокаталитической активности с Pt как сокатализатором

В целях повышения эффективности пространственного разделения фотогенерированных носителей заряда, а также понижения перенапряжения при образовании водорода поверхность исследуемых фотокатализаторов дополнительно модифицировалась наночастицами Pt как сокатализатора с расчётным содержанием последнего в конечных композитах 1% (масс.). Платинирование осуществлялось фотокаталитическим методом *in situ* под излучением ртутной лампы ДРТ-125 через светофильтр NaBr + KCl с использованием в качестве источника Pt гексахлорплатиновой

кислоты H_2PtCl_6 , восстанавливаемой достигшими поверхности полупроводника электронами проводимости:



Объём загружавшейся в реакционный отсек ячейки суспензии составлял 53 мл. Спустя 15 мин после включения лампы и начала продувки системы аргоном в ячейку шприцом вводилась 1.1 мл 1.28 мМ раствора H_2PtCl_6 . Через 15 мин осуществлялся отбор 4 мл суспензии для анализа (c_1 , $p\text{H}_1$). По прошествии 15 мин с момента пробоотбора продувка аргоном завершалась, и начиналось накопление газообразных продуктов фотокаталитической реакции в замкнутой системе циркуляции газов с хроматографическим анализом газовой фазы каждые 5 мин. При скорости генерации водорода $\omega > 500$ мкмоль·ч⁻¹ программа измерения фотокаталитической активности разбивалась на 3–4 стадии, разделённые продувкой системы аргоном длительностью 10 мин для сброса давления водорода в системе и предотвращения нежелательных обратных реакций. Продолжительность темновой стадии в конце измерения составляла 20 мин.

При исследовании фотокаталитической активности органо-неорганических производных в водных растворах углеводов тестировались два способа платинирования – осуществляемое непосредственно в среде углевода, как описано выше, и проводимое отдельно в 1% (мол.) растворе метанола с последующим выделением платинированного фотокатализатора из суспензии путём фильтрования и повторным диспергированием в растворе выбранного углевода. Платинирование фотокатализаторов, далее исследуемых под излучением ксеноновой лампы Osram XBO-150 или светодиодного источника LED-425, выполнялось под лампой ДРТ-125, после чего она заменялась на требуемый светоизлучатель, а система продувалась аргоном. В остальном методика проведения экспериментов совпадала с описанной ранее для образцов без сокатализатора.

2.5.3.3. Расчёт скорости и кажущейся квантовой эффективности реакций

В качестве основных показателей фотокаталитической активности в настоящей работе выступали скорость генерации водорода (абсолютная ω в мкмоль·ч⁻¹ и нормированная на единицу массы фотокатализатора ω' в мкмоль·ч⁻¹·г⁻¹), кажущаяся квантовая эффективность ϕ (%), а также кратность прироста скорости реакции при платинировании фотокатализатора k_{Pt} .

Первичная обработка хроматограмм, полученных в ходе каждого фотокаталитического эксперимента, проводилась с применением программного обеспечения Shimadzu GCsolution. Сначала выполнялось интегрирование хроматографических пиков, отвечающих водороду, и полученные площади под пиками S пересчитывались в количества водорода n (мкмоль) по формуле

$$n = kS$$

где $k = 1.79 \cdot 10^{-4}$ – коэффициент пропорциональности, установленный экспериментально в процессе калибровки системы по известным количествам введённого водорода. На основе полученных значений n строилась кинетическая кривая $n = n(t)$, которая затем аппроксимировалась линейной функцией. Скорость реакции по водороду ($\text{мкмоль} \cdot \text{ч}^{-1}$) определялась как угловой коэффициент данной функции:

$$\omega = \frac{dn(t)}{dt}$$

При значительном отклонении кинетической кривой от линейного хода последняя разбивалась на 2–3 условно линейных участка, и скорость реакции вычислялась по каждому из них в отдельности. Нормированная скорость выделения водорода ($\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) находилась по формуле

$$\omega' = \frac{\omega}{1000 \cdot m}$$

в которой m – масса фотокатализатора в ячейке (г).

Кажущаяся квантовая эффективность генерации водорода (%) вычислялась в соответствии с формулой

$$\varphi = \frac{2\omega}{\Phi} \cdot 100\%$$

где Φ – световой поток источника ($\text{мкмоль} \cdot \text{ч}^{-1}$) в диапазоне светопоглощения конкретного фотокатализатора. Коэффициент k_{Pt} , служащий мерой эффективности платинирования фотокатализатора, рассчитывался по определению

$$k_{Pt} = \frac{\omega_{Pt}}{\omega}$$

где ω_{Pt} и ω – скорости реакции по водороду после и до восстановления на поверхности 1% Pt как сокатализатора.

2.5.3.4. Контроль устойчивости и состава реакционных суспензий

Для оценки диспергируемости полученных фотокатализаторов в водно-органических средах, а также контроля устойчивости их реакционных суспензий относительно осаждения во время фотокатализа применялся метод спектрофотометрии. При работе с аминными и спиртовыми производными титанатов определялись фактические объёмные концентрации образцов в начале (c_1) и конце (c_2) фотокаталитических измерений по предварительно построенным спектрофотометрическим градуировочным зависимостям вида

$$A_{550} = kc_n \quad (n = 1, 2)$$

где A_{550} – оптическая плотность на длине волны 550 нм, k – экспериментально определённый коэффициент, равный 0.0056, 0.0061, 0.0043 и 0.0045 для производных титанатов HLT, HNT, HLT₃ и HNT₃, соответственно. Также контролировалось потенциальное расщепление производных на нанослои в процессе фотокатализа, для чего по градуировочным зависимостям из подраздела 2.4.2 (рис. 24) рассчитывалась концентрация мелкодисперсных фракций частиц c_3 , остающихся в объёме раствора после центрифугирования реакционных суспензий.

Устойчивость суспензий фотокатализаторов на основе перовскитных нанослоёв оценивалась по отношению их объёмных концентраций в конце и начале каждого фотокаталитического измерения c_2/c_1 , определяемому из отношения соответствующих оптических плотностей A_2/A_1 , измеряемых спектрофотометрически на длинах волн 240 нм для HLT, 225 нм для HNT, 230 нм для HLT₃ и HNT₃:

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{A_2}{A_1}$$

При этом отношение c_2/c_1 отвечает доле фотокатализатора, оставшегося в объёме реакционной суспензии к концу эксперимента, тогда как разность $1 - c_2/c_1$ даёт долю фотокатализатора, осевшего на стенках ячейки.

Косвенным параметром, указывающим на изменения в составе реакционных суспензий в ходе фотокаталитической генерации водорода, служил водородный показатель, определявшийся перед началом каждого измерения фотокаталитической активности (pH_1), в его конце (pH_2) и, в случае аминных и спиртовых производных, после центрифугирования конечной суспензии (pH_3). В отдельных случаях для анализа состава

реакционных растворов применялись спектроскопия комбинационного рассеяния и другие методы, при этом диспергированный фотокатализатор предварительно отделялся от раствора путём фильтрования.

2.5.3.5. Изучение зависимости фотокаталитической активности от условий проведения реакции

Активность выборочных фотокатализаторов в водном метаноле дополнительно изучалась в зависимости от условий проведения реакции: концентрации метанола (0–30 мол. %), концентрации фотокатализатора (0.1–2 г/л) и массовой доли Pt как сокатализатора (0–5%). Соответствующие эксперименты проводились при непосредственном участии студентов бакалавриата Максимовой Е. А. и Груздевой Е. О. Каждая реакционная суспензия готовилась заново, и в каждой серии экспериментов варьировался только один параметр при постоянстве остальных условий, которые соответствовали стандартной методике фотокаталитического эксперимента: концентрация метанола 1% (мол.), концентрация фотокатализатора по загрузке 0.5 г/л, массовая доля сокатализатора 1%. При изменении загрузки фотокатализатора пропорционально изменялась концентрация вводимого в ячейку раствора гексахлорплатиновой кислоты H_2PtCl_6 для обеспечения одинаковой массовой доли Pt в конечных образцах. Варьирование массовой доли Pt как сокатализатора осуществлялось путём введения в 49 мл облучаемой реакционной суспензии 1 мл растворов H_2PtCl_6 различной концентрации при фиксированной загрузке фотокатализатора.

2.6. Исследование устойчивости фотокатализаторов

Устойчивость полученных фотокатализаторов изучалась в двух аспектах – кинетическом и химическом. В первом случае предметом исследования выступала стабильность поддержания фотокаталитической активности при длительном функционировании катализатора, а во втором – его потенциальные структурно-химические трансформации в процессе фотокатализа, главным образом затрагивающие межслоевое пространство.

2.6.1. Измерение активности в условиях длительного функционирования

Наиболее активные фотокатализаторы на основе органо-неорганических производных и нанослоёв титанатов дополнительно тестировались в рамках

экспериментов с увеличенной продолжительностью (12–24 ч). Измерения активности проводились в 1% (мол.) водном растворе метанола, а источником излучения служила ртутная лампа ДРТ-125 со светофильтром NaBr + KCl. При этом скорость генерации водорода отслеживалась каждые 2 ч в течение 30 мин, а в остальное время система работала в режиме продувки аргоном с отводом выделяющегося водорода в атмосферу. Каждые 4 ч при помощи микродозатора в ячейку вводилось необходимое количество метанола для восстановления его концентрации до исходного значения, а ячейка тщательно встряхивалась для перевода осевших на стенках частиц фотокатализатора в объём суспензии.

2.6.2. Анализ структуры и состава после фотокатализа

Химическая устойчивость органо-неорганических фотокатализаторов изучалась на примере производных с крайними длинами углеводородной цепи межслоевых модификаторов (метиламинных, *n*-октиламинных, метанольных, *n*-деканольных), а также проявляющих наибольшую активность в каждой серии органически модифицированных однослойных и трёхслойных титанатов. Для этого проводились стандартные фотокаталитические эксперименты с указанными образцами в 1% (мол.) водном растворе метанола. Источником излучения во всех случаях (в том числе при исследовании производных с ароматическими модификаторами) служила ртутная лампа ДРТ-125 со светофильтром NaBr + KCl. После 2.5 ч облучения фотокатализаторы выделялись из реакционной суспензии фильтрованием и просушивались на воздухе. Для установления возможных изменений в структуре, составе, светопоглощении и морфологии конечные образцы исследовались с применением методов рентгенодифракционного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, элементного CHN-анализа, термогравиметрии, спектроскопии диффузного отражения и сканирующей электронной микроскопии.

2.7. Физико-химическая характеристика образцов

2.7.1. Инструментальные методы исследования

2.7.1.1. Рентгенодифракционный анализ

Порошковый рентгенодифракционный анализ служил основным методом первичной характеристики фотокатализаторов на всех стадиях их получения. При

помощи данного метода осуществлялись идентификация синтезированных образцов по их кристаллической структуре, определение фазового состава, структурных параметров и их изменений в процессе топохимической модификации межслоевого пространства. Дифрактограммы образцов записывались на настольном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex II (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования») с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$ ($h\nu = 8.0478$ кэВ) в диапазоне углов дифракции $2\theta = 3\text{--}60^\circ$ при скорости сканирования $10^\circ/\text{мин}$.

2.7.1.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР, рамановская спектроскопия) применялась для идентификации органических компонентов в составе органо-неорганических производных и пересобранных нанослоёв титанатов по характеристическим частотам колебаний химических связей в них, выявления сдвигов колебательных мод перовскитной решётки при органической модификации, расщеплении на нанослои и других топохимических превращениях, а также в отдельных случаях для анализа состава реакционных растворов после фотокаталитических экспериментов. Спектры КР регистрировались на спектрометре Bruker Senterra (РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества») в диапазоне рамановских сдвигов $100\text{--}4000$ см^{-1} . При исследовании протонированных титанатов, аминных и метанольных производных, а также пересобранных нанослоёв в качестве источника излучения использовался лазер 488 нм (мощность $0.1\text{--}20$ мВт), в случае остальных спиртовых производных, производных с ароматическими модификаторами и реакционных растворов – лазер 785 нм (мощность $1\text{--}100$ мВт). Мощность лазера подбиралась в каждом случае индивидуально с учётом интенсивности побочной люминесценции. Длительность однократного накопления сигнала составляла $10\text{--}120$ с в зависимости от длины волны и мощностного режима лазера. Накопление повторялось $4\text{--}8$ раз, после чего полученные спектры усреднялись и производилось вычитание люминесцентного фона.

2.7.1.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{13}C применялась для определения типа химической связи между органическим модификатором и перовскитной матрицей в органо-неорганических производных, а также установления

полноты замещения одних органических модификаторов другими в процессе многостадийных синтезов. Спектры ^{13}C ЯМР La-содержащих образцов регистрировались на спектрометре Bruker Avance III 400 WB (РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования») при рабочей частоте 100.64 МГц с использованием тетраметилсилана в качестве эталона. Каждый образец помещался в ротор из оксида циркония с внешним диаметром 4 мм и вращался с частотой 12.5 кГц под магическим углом к направлению постоянного магнитного поля. Для получения спектров использовалась кросс-поляризационная последовательность возбуждающих импульсов с временем контакта 2 мс, временем релаксационной задержки 5 с и числом повторений 12000. Исследование Nd-содержащих соединений методом ЯМР не представлялось возможным ввиду их парамагнитности.

2.7.1.4. Термогравиметрия

Метод термогравиметрии (ТГ) использовался в целях изучения термической устойчивости полученных образцов, а также частичного установления их количественного состава (степени протонирования, гидратации) по наблюдаемым в ходе термолиза массопотерям. Анализ проводился на термоанализаторах Netzsch TG 209 F1 Libra (РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования») в атмосфере синтетического воздуха. Температурная программа включала нагревание навески $\approx 10\text{--}15$ мг каждого образца от комнатной температуры до $950\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ с последующим выдерживанием при максимальной температуре в течение 20 мин для полного протекания заторможенных процессов термодеструкции и установления постоянной массы.

2.7.1.5. Элементный CHN-анализ

Методом CHN-анализа определялись массовые доли указанных элементов в органически модифицированных образцах, использовавшиеся вкуче с данными ТГ для дальнейшего расчёта количественного состава. Исследования проводились на элементном анализаторе Euro EA3028-НТ (РЦ «Методы анализа состава вещества»). В каждом случае навеска образца ≈ 1 мг помещалась в миниатюрную ёмкость из алюминиевой фольги и подвергалась окислительному флэш-пиролизу в высокотемпературной камере при $980\text{ }^\circ\text{C}$, газообразные продукты которого (CO_2 , H_2O ,

N₂) анализировались хроматографически по предварительно построенным градуировочным зависимостям.

2.7.1.6. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия использовалась для подтверждения элементного состава полученных протонированных титанатов, а также их нанослоёв. Исследуемые образцы под вакуумом облучались высокоэнергетическим пучком электронов в электронном микроскопе Zeiss Merlin, и результирующее рентгеновское излучение детектировалось энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCAx-act (РЦ «Нанотехнологии»). Количественный элементный состав рассчитывался на основе полученных спектров с использованием предварительно построенных градуировочных зависимостей.

2.7.1.7. Атомно-эмиссионная спектроскопия

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) применялась для определения концентрации нанослоёв титанатов в стандартных суспензиях, использовавшихся для построения спектрофотометрических градуировочных графиков. Перед этим суспензии подвергались микроволновой гомогенизации в 12 М соляной кислоте, и полученные растворы разбавлялись дистиллированной водой в 100 раз. Анализ растворов проводился на спектрометре Shimadzu ICPE-9000 (РЦ «Методы анализа состава вещества») в аксиальном режиме с мини-горелкой и включал определение элементов Ln и Ti. Концентрации последних рассчитывались по градуировочным зависимостям, построенным по монокомпонентным стандартам Merck в 0.1 М азотной кислоте.

2.7.1.8. Спектроскопия диффузного отражения

Спектроскопия диффузного отражения использовалась для определения области собственного светопоглощения фотокатализаторов и последующего расчёта оптической ширины запрещённой зоны. Спектры всех исследуемых образцов, за исключением производных с ароматическими модификаторами, записывались на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 с интегрирующей сферой ISR-2200 (РЦ «Методы анализа состава вещества») в диапазоне 220–800 нм. Спектры производных с ароматическими модификаторами снимались на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 1050 с

интегрирующей сферой 150 mm InGaAs (РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества») в диапазоне 200–2500 нм. В качестве подложки для закрепления образцов в держателях во всех случаях использовался сульфат бария $BaSO_4$, сигнал которого вычитался в качестве базовой линии.

2.7.1.9. Фотоэлектронная спектроскопия

На основании данных ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС и РФЭС) оценивалось положение потолка валентной зоны полученных фотокатализаторов. Исследования проводились с применением спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi (РЦ «Физические методы исследования поверхности») под глубоким вакуумом после нанесения образцов на проводящую подложку. Ультрафиолетовые спектры регистрировались под излучением $He I_{\alpha}$ ($h\nu = 21.2$ эВ) с приложением внешнего потенциала -5 В, вычитавшегося при дальнейшей обработке данных, рентгеновские спектры – под излучением $Al K_{\alpha}$ ($h\nu = 1486.6$ эВ).

2.7.1.10. Спектроскопия люминесценции с временным разрешением

По данным люминесцентной спектроскопии с временным разрешением косвенно оценивалось среднее время жизни фотогенерированных носителей заряда в образцах, являющееся по физическому смыслу величиной, обратной скорости рекомбинации. При этом предполагалось, что рекомбинация носит преимущественно излучательный характер, а непосредственно определяемой величиной служило среднее время жизни люминесценции при возбуждении в области собственного поглощения фотокатализатора. Работы проводились на модульном спектрофлуориметре Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 (РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества»). Сначала снимались стандартные спектры люминесценции образцов при возбуждении на длине волны 265 нм и определялось положение эмиссионных максимумов. Затем осуществлялось возбуждение люминесценции при помощи импульсного светодиодного источника с указанной длиной волны и отслеживалась кинетика её затухания – зависимость интенсивности от времени $I_{\lambda} = I_{\lambda}(t)$ в предварительно определённом максимуме эмиссии.

2.7.1.11. Сканирующая электронная микроскопия

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучалась морфология частиц полученных образцов – в частности, контролировались изменение их формы и размеров, потенциальное частичное расслоение в процессе топохимической модификации, а также восстановление наночастиц платинового сокатализатора на поверхности. Образцы наносились на углеродный скотч и анализировались на микроскопе Zeiss Merlin, оснащённом полевым эмиссионным катодом, колонной электронной оптики Gemini-II и безмасляной системой вакуумирования (РЦ «Нанотехнологии»).

2.7.1.12. Просвечивающая электронная микроскопия

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучалась морфология нанослоёв титанатов, а также оценивались основные межплоскостные расстояния в их структуре по данным локальной электронной дифракции. Исследования проводились на микроскопе высокого разрешения Zeiss Libra 200FE (РЦ «Нанотехнологии»). Перед нанесением на держатель для образцов суспензии нанослоёв разбавлялись метанолом до концентрации последних $\approx 15\text{--}20$ мг/л.

2.7.1.13. Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) применялась для определения толщины нанослоёв титанатов, нанесённых на кремниевые подложки. Работы выполнялись с использованием исследовательского комплекса Интегра Спектра (РЦ «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники»).

2.7.1.14. Измерение удельной площади поверхности

Удельная площадь поверхности фотокатализаторов определялась по многоточечному методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) на сорбционном анализаторе Quadrasorb SI (РЦ «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники»). Перед исследованием навески образцов ≈ 250 мг подвергались вакуумной дегазации при $25\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. В качестве адсорбата использовался азот N_2 . Изотермы адсорбции записывались при температуре $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

2.7.1.15. Динамическое светорассеяние

Методом динамического светорассеяния изучались распределения нанослоёв титанатов по размерам в суспензиях после жидкофазного расщепления, а также величины ζ -потенциала частиц при различных значениях pH дисперсионной среды. Работы выполнялись на анализаторе Photocor Compact-Z (РЦ «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники»). Источником излучения служил термостабилизированный диодный лазер с длиной волны 659 нм. Детектирование рассеянного света осуществлялось под углами 90° и 20° при определении размеров частиц и ζ -потенциала, соответственно.

2.7.1.16. Лазерная гранулометрия

Лазерная гранулометрия применялась для сравнительной оценки размеров частиц в образцах нанослоёв титанатов, пересобранных различными способами. Исследования выполнялись на лазерном дифракционном анализаторе Malvern Mastersizer 3000 (РЦ «Инновационные технологии композитных наноматериалов»), оснащённом двумя источниками излучения с длинами волн 470 и 633 нм, после диспергирования образцов в дистиллированной воде при помощи фирменного ультразвукового модуля Hydro MW. Размеры частиц оценивались по модели светорассеяния Ми с использованием индексов преломления и поглощения 2.51 и 0.01, соответственно.

2.7.1.17. Спектрофотометрия

Спектрофотометрия использовалась при определении концентраций диспергированных образцов в суспензиях, контроле устойчивости последних в ходе фотокаталитических экспериментов, а также при измерении световых потоков методом ферриоксалатной актинометрии и приготовлении жидкостных светофильтров. Анализ проводился на однолучевом спектрофотометре Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis в диапазоне длин волн 190–1100 нм и оптических плотностей $A < 2$. Поскольку указанный спектрофотометр не оснащён интегрирующей сферой, наблюдавшиеся при работе с суспензиями оптические плотности соответствовали суперпозиции рассеяния и поглощения взвешенными частицами. Однако данный факт не препятствовал проведению анализа ввиду линейной зависимости экспериментальной оптической

плотности от объёмной концентрации диспергированных образцов, что позволяло строить спектрофотометрические градуировочные графики.

2.7.1.18. рН-метрия

Величина рН растворов и суспензий контролировалась в процессе их приготовления, а также в ходе фотокаталитических экспериментов, служа косвенным индикатором изменений в составе реакционных систем. Измерение рН осуществлялось на лабораторном рН-метре Mettler Toledo SevenCompact S220, оснащённом комбинированном электродом InLab Expert Pro-ISM, в условиях непрерывного перемешивания магнитной мешалкой.

2.7.2. Методики обработки экспериментальных данных

2.7.2.1. Обработка дифрактограмм и расчёт структурных параметров

Фазовый состав исходных щелочных и протонированных форм титанатов подтверждался путём сопоставления полученных дифрактограмм с представленными в литературе и базе Международного центра дифракционных данных (ICDD), работа с которой осуществлялась через программу Rigaku PDXL 2. Индексирование дифрактограмм и расчёт параметров решётки в тетрагональной сингонии (a, c) выполнялись по всем наблюдаемым дифракционным максимумам с применением программного обеспечения Bruker DiffracPlus Topas. Дополнительным структурным параметром при характеристике образцов служило межслоевое расстояние d (рис. 19), равное параметру c или его половине в зависимости от конформации перовскитных блоков в конкретном образце.

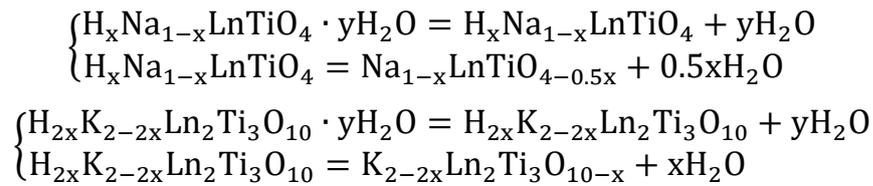
Также по данным рентгенодифракционного анализа оценивался средний угол α между углеводородными цепями межслоевых органических модификаторов и плоскостью перовскитных блоков в аминных и спиртовых производных. При этом предполагалось, что все углеводородные цепи находятся полностью в транс-конформации и параллельны друг другу, а перекрывание цепей модификаторов, связанных с противоположными перовскитными блоками, отсутствует или постоянно по величине. Сначала экспериментальная зависимость межслоевого расстояния от числа углеродных атомов в цепи $d = d(n_C)$ аппроксимировалась линейной функцией с угловым коэффициентом l_1 , после чего рассчитывался искомый угол наклона цепей α по формуле

$$\alpha = \arcsin \frac{l_1}{2l_2}$$

где $l_2 = 1.27 \text{ \AA}$ – теоретическое удлинение цепи при добавлении гомологической разности $-\text{CH}_2-$.

2.7.2.2. Расчёт количественного состава фотокатализаторов

Катионный состав исходных протонированных титанатов, служивших прекурсорами для создания новых фотокатализаторов, контролировался методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Степени протонирования x и гидратации y рассчитывались по данным термогравиметрии. При термолизе навески m_0 данных соединений наблюдаются два основных участка массопотери, отвечающих деинтеркаляции межслоевых молекул воды и последующему разложению безводной протонированной формы титаната, соответственно:



С использованием обозначений m_1 для массы образца после первого участка массопотери и m_2 после второго, степень протонирования однослойных и трёхслойных титанатов находилась путём решения относительно x уравнений вида

$$\frac{M(\text{Na}_{1-x}\text{LnTiO}_{4-0.5x})}{M(\text{H}_x\text{Na}_{1-x}\text{LnTiO}_4)} = \frac{m_2}{m_1}$$

$$\frac{M(\text{K}_{2-2x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10-x})}{M(\text{H}_{2x}\text{K}_{2-2x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})} = \frac{m_2}{m_1}$$

в которых M – молярные массы указанных в скобках соединений, представленные в общем виде. С учётом полученных значений x далее вычислялись степени гидратации путём решения относительно y уравнений следующего вида:

$$\frac{M(\text{H}_x\text{Na}_{1-x}\text{LnTiO}_4)}{M(\text{H}_x\text{Na}_{1-x}\text{LnTiO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_1}{m_0}$$

$$\frac{M(\text{H}_{2x}\text{K}_{2-2x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})}{M(\text{H}_{2x}\text{K}_{2-2x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_1}{m_0}$$

Количественные составы аминных производных искались в виде $\text{HLnTiO}_4 \cdot x\text{RNH}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{RNH}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, спиртовых производных и производных с ароматическими модификаторами – в виде $\text{H}_{1-x}\text{LnTiO}_{4-x} \cdot x\text{RO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и

$\text{H}_{2-x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10-x}\cdot x\text{RO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$. Исходными данными для расчёта служили массовые доли азота η_N и углерода η_C в образцах, установленные методом CHN-анализа, а также полные массопотери при термолизе, определённые в ходе термогравиметрии. Сначала вычислялось количество органического компонента x , приходящееся на формульную единицу титаната, в предположении, что производное не содержит интеркалированной воды ($y = 0$):

$$x_{\text{RNH}_2} = \frac{\eta_N M}{A_N}$$

$$x_{\text{RO}} = \frac{\eta_C M}{A_C}$$

Здесь M – молярная масса формульной единицы гипотетического безводного органо-неорганического производного, A_N и A_C – атомные массы азота и углерода, соответственно. Для полученного состава рассчитывалась теоретическая массопотеря $\Delta m_{\text{теор}}$ (%) в предположении, что конечный продукт термолиза имеет вид $\text{LnTiO}_{3.5}$ или $\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ в случае однослойных и трёхслойных титанатов, соответственно. Затем с использованием разности экспериментальной и теоретической массопотерь (%) определялось количество интеркалированной воды y :

$$y = \frac{M(\Delta m_{\text{эксп}} - \Delta m_{\text{теор}})}{M_{\text{H}_2\text{O}}(100 - \Delta m_{\text{эксп}} + \Delta m_{\text{теор}})}$$

где $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса воды.

Расчёт количественного состава пересобранных нанослоёв, содержащих прочно адсорбированные катионы тетрабутиламмония и молекулы воды, выполнялся аналогично.

2.7.2.3. Расчёт ширины запрещённой зоны и потенциалов краёв зон

Для определения оптической ширины запрещённой зоны E_g спектры диффузного отражения фотокатализаторов преобразовывались в координаты

$$(F \cdot hv)^{1/2} = f(hv)$$

где F – функция Кубелки-Мунка от коэффициента отражения R :

$$F = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Линейные участки в низкоэнергетической области графиков Кубелки-Мунка экстраполировались до точки пересечения, абсцисса которой и являлась величиной E_g .

Потенциалы потолка валентной зоны E_V и дна зоны проводимости E_C относительно СВЭ оценивались с использованием данных фотоэлектронной спектроскопии и полученных величин E_g . Сначала по данным УФЭС находилась работа выхода W с использованием формулы

$$W = E_B^1 - E_B^2 + 21.2$$

в которой E_B^1 и E_B^2 – края фотоэлектронной эмиссии (минимальная и максимальная энергия связывания, соответственно), 21.2 эВ – энергия источника излучения [227]. Край E_B^1 определялся по абсциссе точки на спектре, начиная с которой производная интенсивности сигнала по энергии связывания $dI(E_B)/dE_B$ становится положительной. Край E_B^2 определялся путём линейной экстраполяции соответствующего плеча на спектре до пересечения с базовой линией. Затем из данных РФЭС валентной зоны находилась отвечающая её потолку энергия E_V' как абсцисса точки пересечения линейно экстраполированного плеча фотоэлектронной эмиссии с базовой линией, после чего искомые потенциалы краёв зон относительно СВЭ вычислялись по формулам

$$\begin{cases} E_V = E_V' + W - 4.44 \\ E_C = E_V - E_g \end{cases}$$

где 4.44 – сдвиг физической шкалы энергий относительно электрохимической шкалы потенциалов.

2.7.2.4. Расчёт среднего времени жизни люминесценции

В каждом случае кривые затухания люминесценции аппроксимировались биэкспоненциальной функцией вида

$$I_\lambda(t) = A_1 \cdot e^{-t/t_1} + A_2 \cdot e^{-t/t_2} + I_0$$

после чего среднее время жизни люминесценции τ вычислялось по формуле:

$$\tau = \frac{A_1 \cdot t_1^2 + A_2 \cdot t_2^2}{A_1 \cdot t_1 + A_2 \cdot t_2}$$

3. Обсуждение результатов

3.1. Идентификация протонированных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Идентификация протонированных титанатов HLT (HNT) и HLT_3 (HNT_3), служивших исходными материалами для получения органо-неорганических производных и нанослоёв, осуществлялась с использованием методов рентгеновской дифракции, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и термогравиметрии.

Результаты рентгенодифракционного анализа (рис. 29) свидетельствуют об успешном получении однофазных протонированных форм четырёх исследуемых титанатов, не содержащих заметных количеств каких-либо кристаллических примесей. Все наблюдаемые дифракционные максимумы поддаются индексированию, а рассчитанные параметры решётки в тетрагональной сингонии (табл. 5) хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [208,228]. При этом параметры La-содержащих соединений незначительно больше параметров Nd-содержащих, что объясняется большим кристаллографическим радиусом первого катиона. В случае как щелочных, так и протонированных трёхслойных титанатов параметр решётки c удвоен по сравнению с межслоевым расстоянием d ввиду относительного сдвига соседних перовскитных блоков (заторможенная конформация). Процесс протонирования всех щелочных форм сопровождается незначительным уменьшением величины d в силу замещения крупных щелочных катионов на относительно небольшие протоны, что проявляется в характеристическом смещении рефлексов $(00x)$ в область больших углов дифракции 2θ .

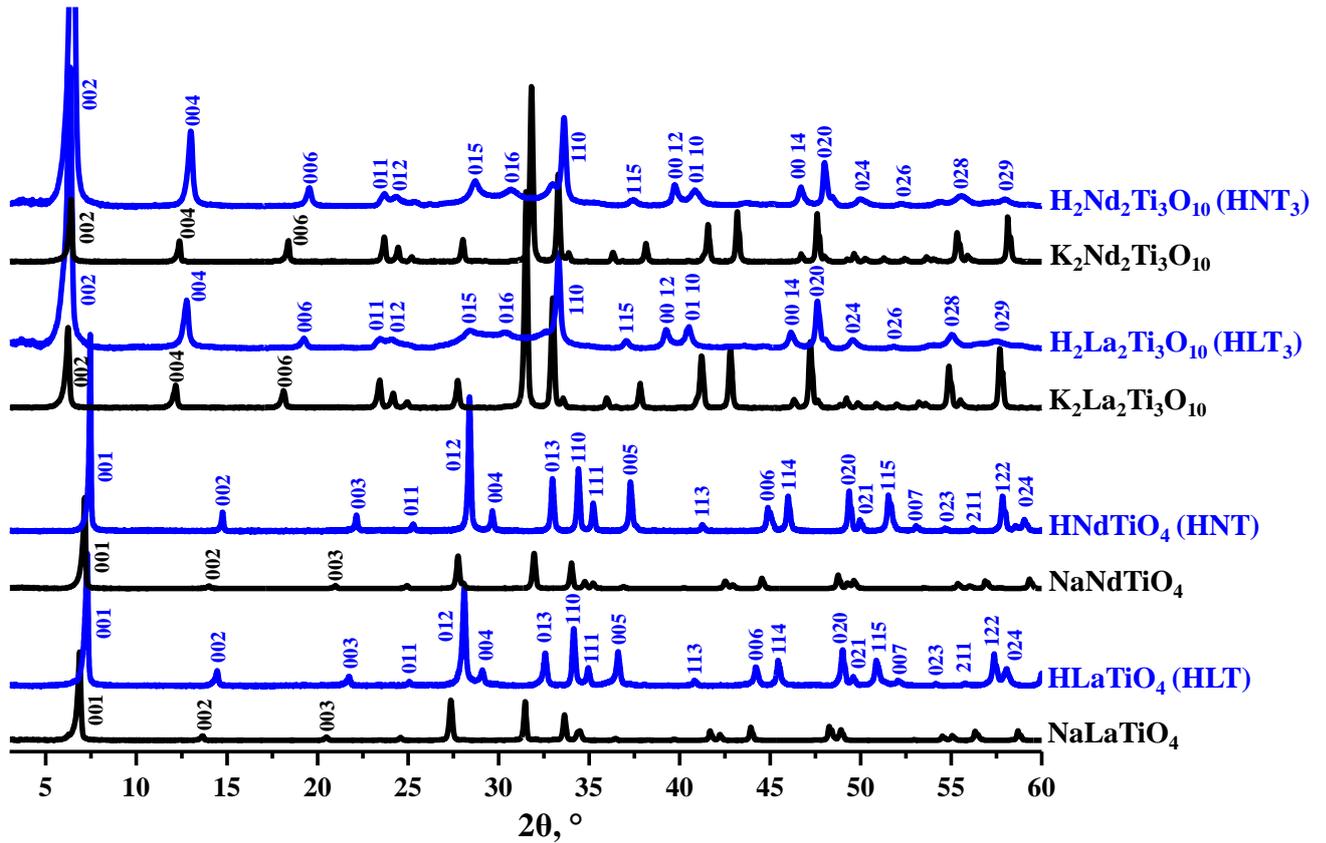


Рис. 29. Рентгеновские дифрактограммы щелочных и протонированных форм титанатов

Табл. 5. Параметры решётки в тетрагональной сингонии, межслоевые расстояния d и количественные составы протонированных титанатов (x – степень протонирования, y – степень гидратации)

Титанат	Структурные параметры, Å			Состав		
	a	c	d	Формула	x	y
HLT	3.71	12.2	12.2	HLaTiO ₄ ·0.1H ₂ O	1.00	0.10
HNT	3.68	12.1	12.1	HNdTiO ₄ ·0.1H ₂ O	1.00	0.10
HLT ₃	3.79	27.2	13.6	H _{1.9} K _{0.1} La ₂ Ti ₃ O ₁₀ ·0.2H ₂ O	0.95	0.20
HNT ₃	3.78	27.2	13.6	H _{1.9} K _{0.1} Nd ₂ Ti ₃ O ₁₀ ·0.2H ₂ O	0.95	0.20

Методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии было установлено, что соотношение катионов Ln : Ti в полученных протонированных титанатах (1 : 1 для HLT, HNT и 2 : 3 для HLT₃, HNT₃) соответствует теоретическому, а остаточные натрий и калий в образцах практически отсутствуют. Для более точного установления степени протонирования, а также расчёта количества интеркалированной воды был проведён термогравиметрический анализ протонированных титанатов. На полученных термогравиметрических кривых (рис. 30) можно выделить два основных участка массопотери. На первом из них, относящемся к области температур до 250–300 °С, происходит деинтеркаляция межслоевых молекул воды с образованием

дегидратированной протонированной формы, обладающей несколько большей термической устойчивостью в случае трёхслойных соединений. На втором участке имеет место её разложение, заключающееся в связывании межслоевых анионов кислорода протонами с выделением воды и смыкании вершин титан-кислородных октаэдров соседних перовскитных блоков.

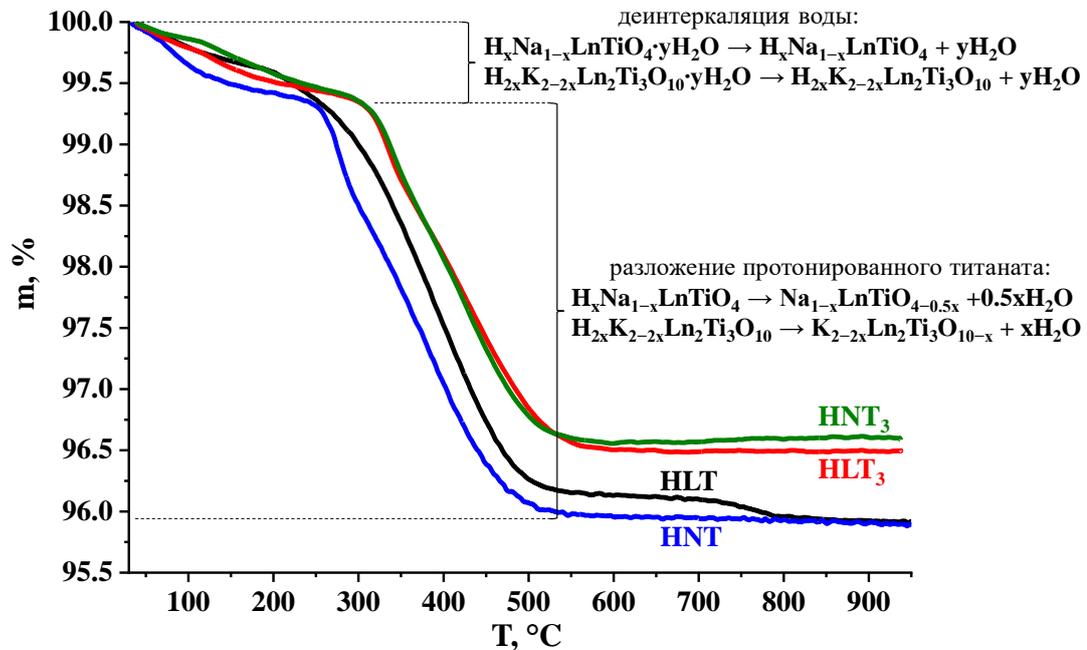


Рис. 30. Термогравиметрические кривые протонированных титанатов

Истинные составы протонированных форм, рассчитанные по отмеченным массопотерям, приведены в табл. 5. В полученных соединениях достигнуто полное или практически полное замещение щелочных катионов на протоны; при этом степень гидратации их межслоевого пространства достаточно мала, что в целом характерно для титанатов Раддлсдена-Поппера.

3.2. Аминные и спиртовые производные титанатов как фотокатализаторы генерации водорода

Для фотокаталитических исследований на основе каждого из титанатов были получены две серии производных – аминные (с длиной цепи от метила Me до *n*-октила Oc) и спиртовые (с длиной цепи от метила Me до *n*-децила Dc), которые далее систематически изучались в реакциях генерации водорода из водных растворов метанола, D-глюкозы, D-ксилозы, а также чистой воды под средним и ближним ультрафиолетовым излучением. Данные по разработке и оптимизации методик синтеза указанных

соединений опубликованы в статьях соискателя [224–226], по фотокаталитическим свойствам – в работах [229–233].

3.2.1. Характеризация аминных и спиртовых производных

3.2.1.1. Структура и состав аминных и спиртовых производных

Успешное получение аминных и спиртовых производных титанатов было подтверждено данными рентгенодифракционного анализа (рис. 31). Как и исходные протонированные формы, органически модифицированные титанаты являются однофазными кристаллическими соединениями, и все наблюдаемые дифракционные максимумы индексируются в тетрагональной сингонии (здесь и далее на рисунках подписаны только выборочные индексы, необходимые для обсуждения).

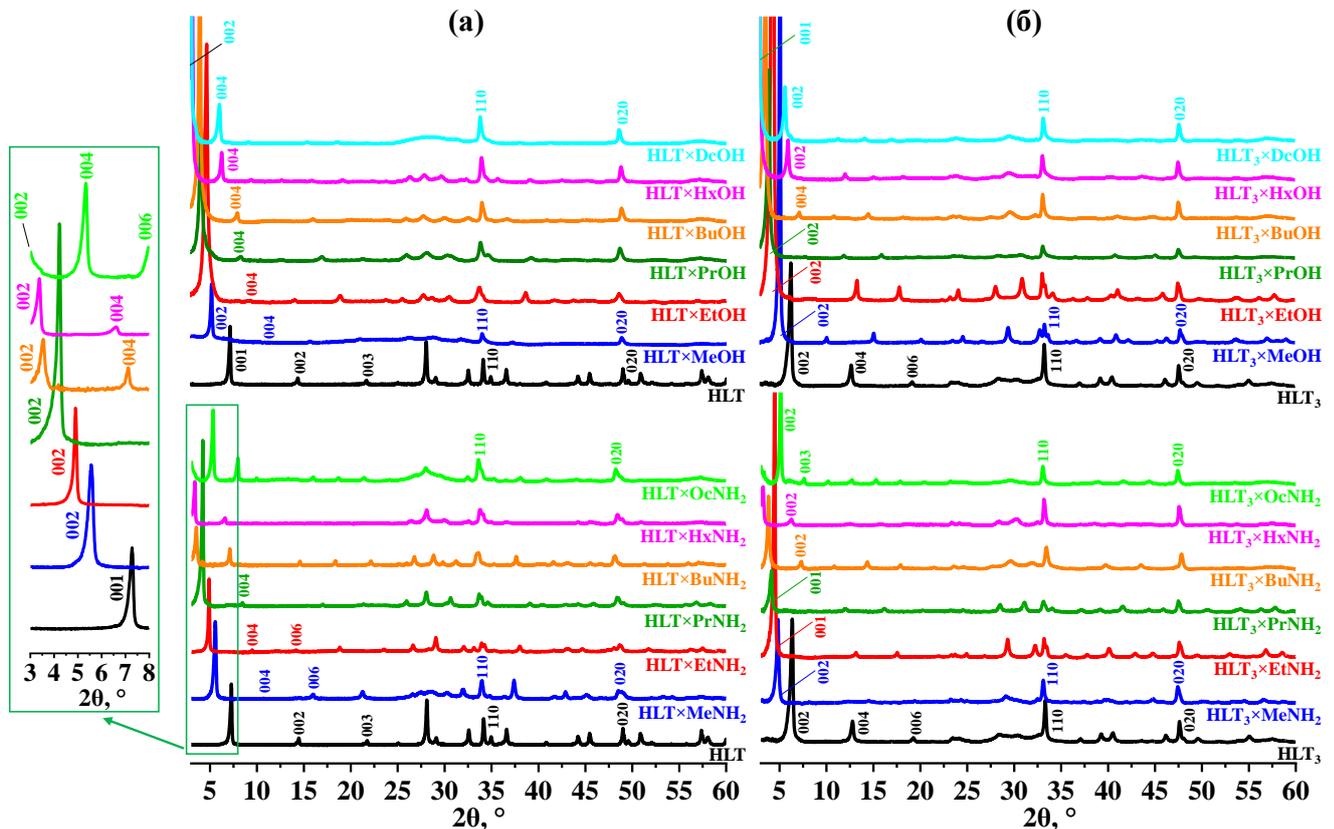


Рис. 31. Рентгеновские дифрактограммы протонированных форм, аминных и спиртовых производных титанатов HLT (а) и HLT₃ (б)

Интеркаляция аминов и графтинг спиртов в межслоевом пространстве сопровождаются его выраженным расширением, наблюдаемым по характеристическому сдвигу рефлексов (00х) в малоугловую область, пропорциональному длине углеводородной цепи. Данный сдвиг соответствует увеличению параметра решётки c и непосредственно связанного с ним межслоевого расстояния d (табл. 6). При этом

положение рефлексов, отвечающих перовскитным блокам (в частности, (110), (020)), и, соответственно, величина параметра решётки a остаются практически неизменными, что свидетельствует о сохранении структуры титан-кислородных октаэдров. В случае однослойных титанатов все аминные и спиртовые производные характеризуются удвоением параметра c относительно межслоевого расстояния d , тогда как для исходных протонированных форм эти параметры совпадают. Данный факт указывает на вероятный переход перовскитных блоков, разделённых химически активным межслоевым пространством, из заторможенной конформации в заслонённую. В случае трёхслойных титанатов удвоение параметра c относительно величины d , характерное для исходных протонированных форм, сохраняется в случае метиламинных, метанольных, этанольных, *n*-пропанольных и *n*-бутанольных производных, которые, по-видимому, имеют заторможенную конформацию. Дифрактограммы остальных органически модифицированных соединений полноценно индексируются без удвоения параметра c , что указывает о вероятной заслонённой конформации их перовскитных блоков.

Табл. 6. Характеризация протонированных форм, аминных и спиртовых производных титанатов: параметры решётки в тетрагональной сингонии a , c , межслоевые расстояния d , средние углы наклона межслоевых углеводородных цепей α , количественные составы (представлены в виде $\text{HLnTiO}_4 \cdot x\text{RNH}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_{1-x}\text{LnTiO}_{4-x} \cdot x\text{RO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{RNH}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_{2-x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10-x} \cdot x\text{RO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$), удельные площади поверхности S

Образец	Структура				Состав		S , м ² /г
	a , Å	c , Å	d , Å	α , °	x	y	
HLT	3.71	12.2	12.2	–	–	0.10	9.7
HLT×MeNH ₂	3.77	33.3	16.7	77	0.35	0.45	4.0
HLT×EtNH ₂	3.75	37.7	18.9		0.35	0.50	–
HLT×PrNH ₂	3.76	41.2	20.6		0.35	0.30	–
HLT×BuNH ₂	3.76	47.8	23.9		0.40	0.25	2.6
HLT×HxNH ₂	3.76	54.9	27.5		0.35	0.45	–
HLT×OcNH ₂	3.78	66.3	33.2		0.45	0.40	15
HLT×MeOH	3.72	32.3	16.2		78	0.70	0.45
HLT×EtOH	3.72	36.6	18.3	0.40		0.50	–
HLT×PrOH	3.73	41.6	20.8	0.45		0.35	–
HLT×BuOH	3.73	45.6	22.8	0.40		0.25	1.6
HLT×HxOH	3.74	55.4	27.7	0.40		0.10	–
HLT×DcOH	3.73	56.8	28.4	–		0.35	0.05
HNT	3.68	12.1	12.1	–	–	0.10	8.5
HNT×MeNH ₂	3.74	33.1	16.6	72	0.35	0.40	5.6
HNT×EtNH ₂	3.74	37.6	18.8		0.45	0.20	–
HNT×PrNH ₂	3.74	40.4	20.2		0.45	0.40	–
HNT×BuNH ₂	3.74	47.7	23.9		0.45	0.30	5.6
HNT×HxNH ₂	3.72	54.0	27.0		0.45	0.35	–
HNT×OcNH ₂	3.81	65.4	32.7		0.45	0.40	7.7

Образец	Структура				Состав		S, м ² /г
	a, Å	c, Å	d, Å	α, °	x	y	
HNT×MeOH	3.71	32.0	16.0	75	0.75	0.40	5.0
HNT×EtOH	3.70	36.4	18.2		0.50	0.30	–
HNT×PrOH	3.72	41.1	20.6		0.40	0.15	–
HNT×BuOH	3.71	44.5	22.3		0.40	0.15	4.0
HNT×HxOH	3.71	54.9	27.5		0.40	0.10	–
HNT×DcOH	3.71	58.0	29.0		–	0.35	0.10
HLT ₃	3.79	27.2	13.6	–	–	0.20	3.2
HLT ₃ ×MeNH ₂	3.83	36.7	18.4	74	0.70	0.30	3.9
HLT ₃ ×EtNH ₂	3.82	20.2	20.2		0.70	0.35	–
HLT ₃ ×PrNH ₂	3.82	21.7	21.7		0.65	0.20	–
HLT ₃ ×BuNH ₂	3.81	24.7	24.7		0.70	0.35	4.1
HLT ₃ ×HxNH ₂	3.87	29.4	29.4		0.80	0.10	–
HLT ₃ ×OcNH ₂	3.85	34.2	34.2		0.80	0.10	4.4
HLT ₃ ×MeOH	3.81	35.1	17.6	79	1.30	0.20	5.7
HLT ₃ ×EtOH	3.83	39.5	19.8		0.85	0.40	–
HLT ₃ ×PrOH	3.83	44.2	22.1		0.75	0.20	–
HLT ₃ ×BuOH	3.82	48.5	24.3		0.70	0.20	4.2
HLT ₃ ×HxOH	3.82	29.2	29.2		0.65	0.15	–
HLT ₃ ×DcOH	3.82	31.3	31.3		–	0.65	0.05
HNT ₃	3.78	27.2	13.6	–	–	0.20	3.1
HNT ₃ ×MeNH ₂	3.81	35.4	17.7	71	0.70	0.30	3.7
HNT ₃ ×EtNH ₂	3.80	19.9	19.9		0.70	0.35	–
HNT ₃ ×PrNH ₂	3.78	21.5	21.5		0.70	0.20	–
HNT ₃ ×BuNH ₂	3.78	24.4	24.4		0.75	0.35	3.9
HNT ₃ ×HxNH ₂	3.80	29.2	29.2		0.90	0.10	–
HNT ₃ ×OcNH ₂	3.80	33.4	33.4		0.85	0.15	4.4
HNT ₃ ×MeOH	3.76	34.1	17.1	67	0.95	0.25	4.5
HNT ₃ ×EtOH	3.77	40.9	20.5		0.85	0.35	–
HNT ₃ ×PrOH	3.79	43.8	21.9		0.75	0.30	–
HNT ₃ ×BuOH	3.78	47.3	23.7		1.10	0.25	3.9
HNT ₃ ×HxOH	3.81	28.3	28.3		0.80	0.10	–
HNT ₃ ×DcOH	3.74	30.8	30.8		–	0.65	0.05

Приблизительные углы наклона межслоевых органических цепей к перовскитному блоку α в аминных и спиртовых производных титанатов были оценены по данным о зависимости межслоевого расстояния от числа атомов углерода в цепях (рис. 32). При этом предполагалось, что цепи находятся в транс-конформации и параллельны друг другу. Полученные зависимости условно линейны при всех исследованных длинах органических цепей за исключением R = Dc. При этом среднее увеличение межслоевого расстояния при добавлении гомологической разности –CH₂– превышает теоретически ожидаемый прирост длины цепи (1.27 Å), что указывает на вероятное образование в межслоевом пространстве бислоя органических цепей. Рассчитанные углы наклона цепей

(табл. 6) попадают в диапазон $67\text{--}79^\circ$ и согласуются с литературной величиной $\alpha = 75^\circ$, найденной ранее для спиртовых производных титаната HLT_3 [149]. При переходе к *n*-деканольным производным зависимости межслоевого расстояния от длины углеводородной цепи существенно отклоняются от линейности в меньшую сторону, что может свидетельствовать как об уменьшении угла наклона относительно среднего по серии спиртовых производных значения, так и об изменении конформации цепи.

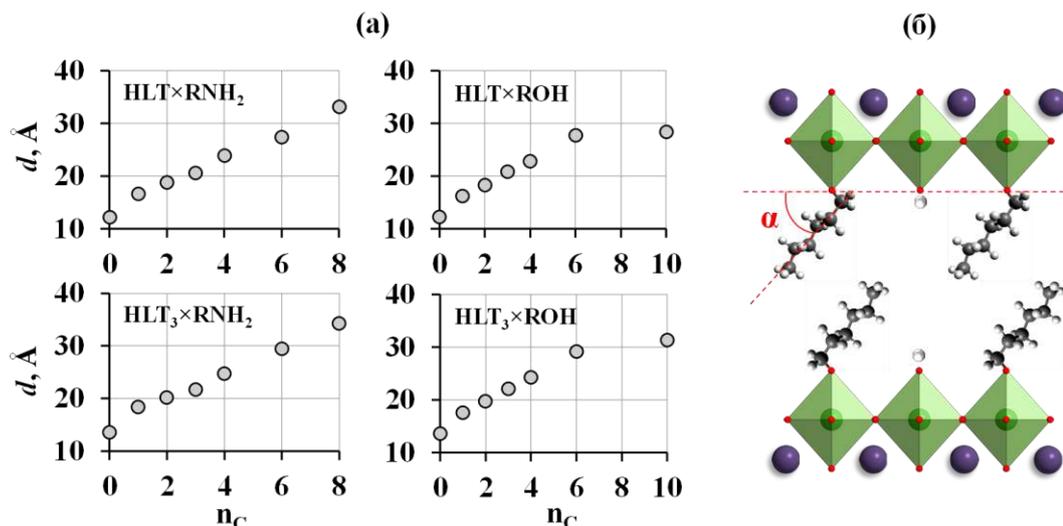


Рис. 32. Зависимость межслоевого расстояния аминных и спиртовых производных титанатов HLT и HLT_3 от количества атомов углерода в цепи модификатора (а) и модель органического бислоя с углом наклона цепей α (б)

Факт успешного получения аминных и спиртовых производных титанатов также подтверждается появлением характеристических сигналов внедрённых органических компонентов на спектрах КР образцов (рис. 33). В частности, наблюдаются полосы, относящиеся к деформационным колебаниям фрагментов H-C-O ($1170\text{--}1180\text{ см}^{-1}$), C-C-N ($1330\text{--}1340\text{ см}^{-1}$), CH_2 ($1450\text{--}1460\text{ см}^{-1}$) и NH_2 ($1570\text{--}1580\text{ см}^{-1}$), а также валентным колебаниям связей C-N ($1030\text{--}1070\text{ см}^{-1}$), C-O ($1040\text{--}1070\text{ см}^{-1}$) и C-H ($2800\text{--}3050\text{ см}^{-1}$). При этом на спектрах спиртовых производных отсутствуют колебательные полосы гидроксильных групп, что указывает на нахождение в межслоевом пространстве не молекулярных спиртов, а их ковалентно связанных алкоксильных фрагментов. Внедрение органических модификаторов также сопровождается изменением колебательных мод терминальных (граничащих с химически активным межслоевым пространством) титан-кислородных октаэдров. В частности, наблюдается расщепление полосы колебаний аксиальных связей Ti-O , направленных в межслоевое пространство ($\approx 835\text{ см}^{-1}$ в однослойных титанатах и $\approx 820\text{ см}^{-1}$ в трёхслойных), на две новые, расположенные в

области $720\text{--}790\text{ см}^{-1}$ и $870\text{--}910\text{ см}^{-1}$. Положение первой сильно зависит от конкретного органического компонента и сдвигается в низкочастотный диапазон с увеличением длины углеводородной цепи. Указанное расщепление, по всей видимости, объясняется наличием в аминных и спиртовых производных двух типов терминальных октаэдров с неравными длинами аксиальных связей Ti–O, содержащих при межслоевых вершинах органические компоненты (Ti–O–RNH₃⁺ или Ti–O–R, первая полоса) и остаточные протоны (Ti–O–H⁺, вторая полоса). При этом в случае метанольных производных первая полоса имеет значительно большую интенсивность и в большей мере смещается в низкочастотный диапазон ($670\text{--}690\text{ см}^{-1}$), тогда как вторая является практически невидимой. В то же время колебательные моды других связей Ti–O, направленных не в межслоевое пространство или расположенных в центральных октаэдрах, а также колебания в слое (LnO)₂ однослойных титанатов практически не изменяются.

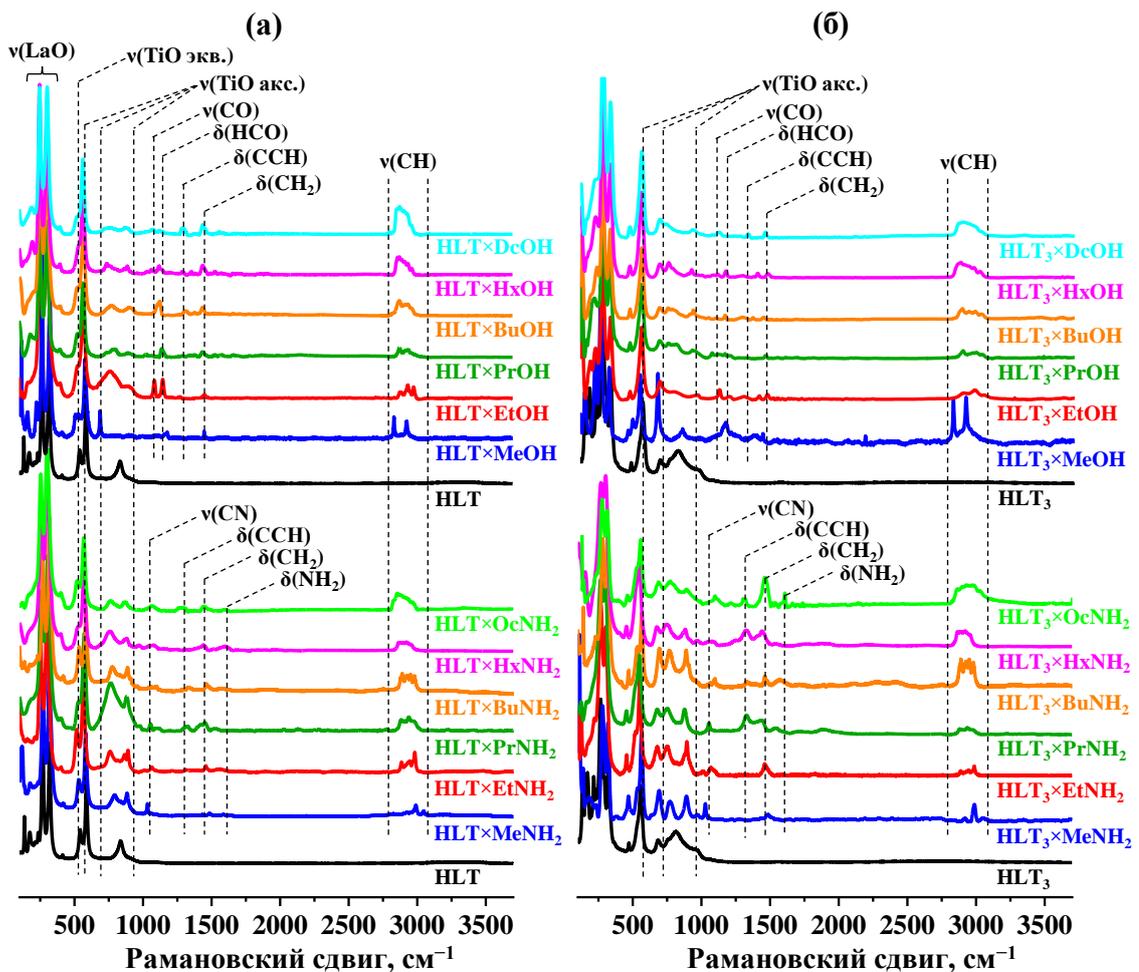


Рис. 33. Спектры КР протонированных форм, аминных и спиртовых производных титанатов HLT (а) и HLT₃ (б)

Для подтверждения полноты замещения одних органических модификаторов на другие в ходе многостадийных синтезов, а также природы их связывания с перовскитной матрицей аминные и спиртовые производные были исследованы методом твердотельной спектроскопии ^{13}C ЯМР (рис. 34). Было установлено, что при получении производных на основе метил- и *n*-бутиламинных образцов указанные межслоевые амины целиком замещаются на целевые органические компоненты. Во всех аминопроизводных положения полос, отвечающих ближайшим к аминогруппе атомам углерода, смещены в среднем на 2 м.д. в область сильного поля по сравнению с сигналами аналогичных атомов в молекулярных аминах, что указывает на нахождение интеркалированных соединений в катионной (алкиламмонийной) форме. В случае спиртовых производных доказательством ковалентного связывания модификаторов с неорганической матрицей служит смещение полос, отвечающих ближайшим к кислороду атомам углерода, в область слабого поля на 16–19 м.д. по сравнению с полосами аналогичных атомов в молекулярных спиртах, показанных на рис. 34 голубой пунктирной линией.

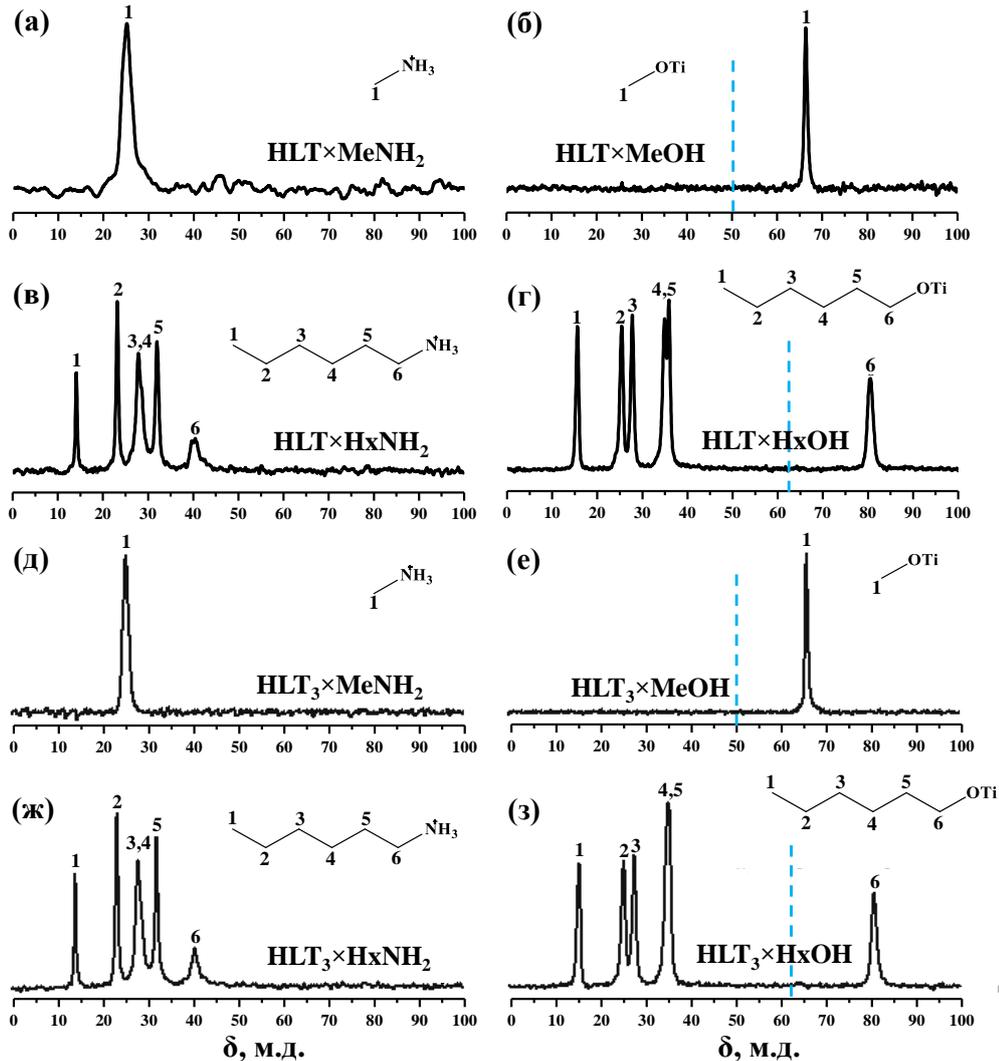


Рис. 34. Спектры ^{13}C ЯМР выборочных аминных и спиртовых производных титанатов HLT (а–г) и HLT_3 (д–з)

Количественные составы аминных и спиртовых производных рассчитывались на основании данных элементного CHN-анализа и термогравиметрии (табл. 6). Было установлено, что общая массопотеря при термоллизе образцов пропорциональна длине цепи (молекулярной массе) органического модификатора и большинство полученных производных содержит в среднем 0.4–0.5 его единиц в расчёте на протон исходного титаната. При этом в спиртовых производных не был обнаружен остаточный азот, что наряду с данными спектроскопии ЯМР подтверждает полное замещение межслоевых аминов в ходе реакций графтинга. Участие не всех межслоевых протонов в связывании органических компонентов объясняется стерической блокировкой уже внедрённым модификатором вершины соседнего титан-кислородного октаэдра, отмеченной в литературе [149], и согласуется с наблюдаемым на спектрах КР расщеплением полос колебаний аксиальных связей Ti–O, направленных в межслоевое пространство (рис. 33).

Исключением являются метанольные производные, содержащие до 0.75 единиц органического компонента на протон исходного соединения. По-видимому, малый размер метокси-группы делает возможным графтинг увеличенного количества метанола формульной единицей титаната, что также может являться одной из причин высокой интенсивности в спектрах КР колебательных полос связей Ti–O–Me по сравнению с полосами Ti–O–H⁺ (рис. 33). Наряду с целевыми органическими модификаторами межслоевое пространство полученных аминных и спиртовых производных также содержит некоторое количество интеркалированной воды, причём степень гидратации большинства органически модифицированных образцов, за исключением длинноцепочечных производных трёхслойных титанатов, превосходит наблюдаемую в случае исходных протонированных форм (табл. 6).

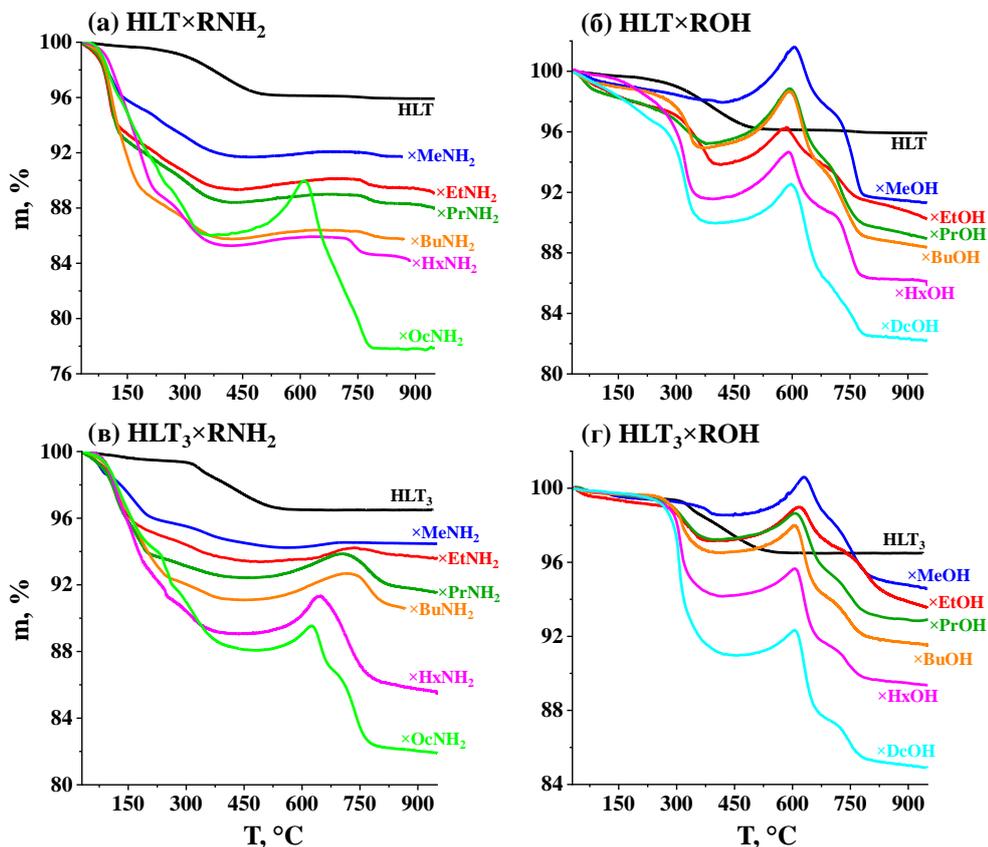


Рис. 35. Термогравиметрические кривые протонированных форм, аминных и спиртовых производных титанатов HLT (а, б) и HLT₃ (в, г), полученные в атмосфере синтетического воздуха

3.2.1.2. Область светопоглощения и потенциалы краёв зон

Диапазон собственного светопоглощения синтезированных фотокатализаторов исследовался методом спектроскопии диффузного отражения с преобразованием снятых спектров в координаты Кубелки-Мунка (рис. 36). Как следует из полученных данных

(табл. 7), оптическая ширина запрещённой зоны E_g исходных протонированных титанатов составляет 3.45–3.48 эВ, что позволяет им задействовать в осуществлении фотокаталитических реакций среднее и отчасти ближнее ультрафиолетовое излучение. При этом поглощение света La-содержащими титанатами обусловлено исключительно межзонным переходом, и соответствующие соединения представляют неокрашенные (белые) порошки. Nd-содержащие титанаты помимо этого демонстрируют ряд полос поглощения в видимой области спектра, связанных с частичным заполнением 4f-орбиталей, что объясняет сиреневую окраску образцов.

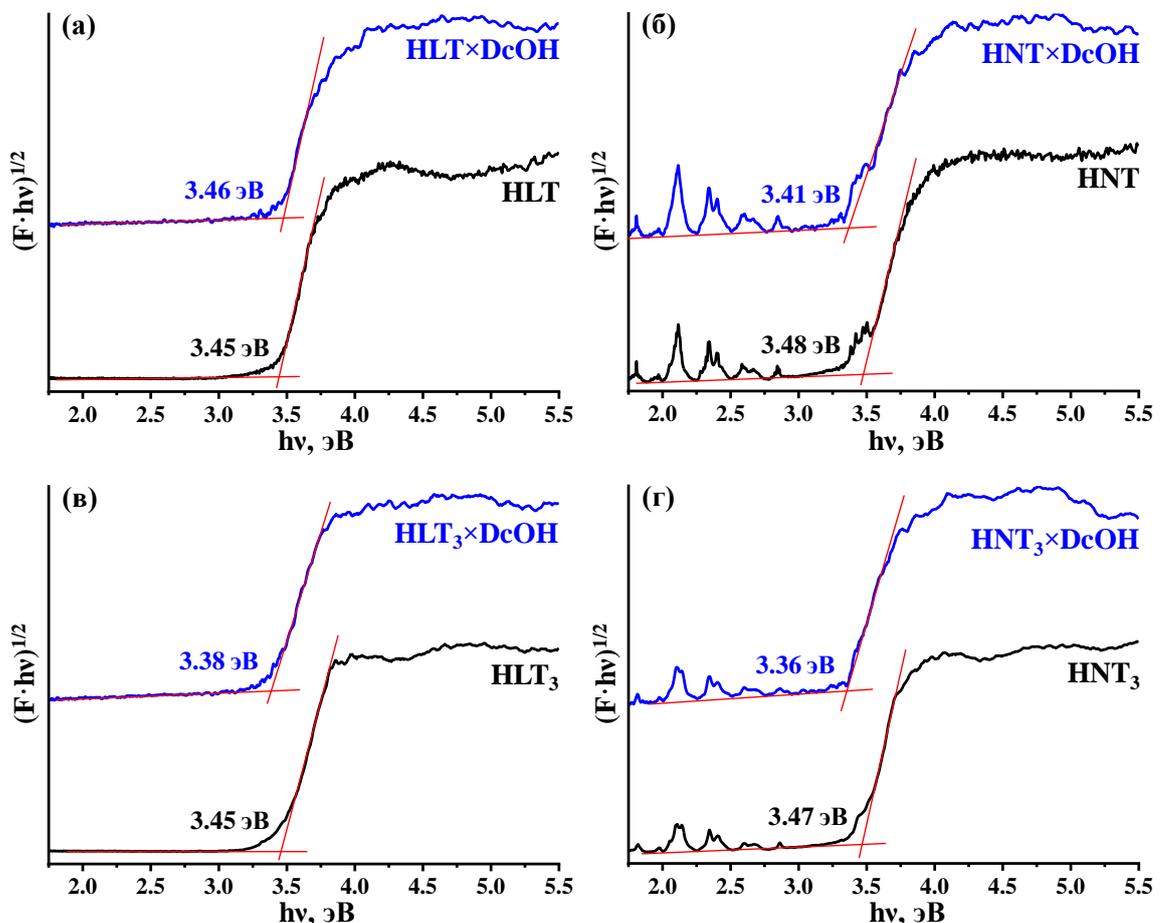


Рис. 36. Графики Кубелки-Мунка для протонированных форм и *n*-деканольных производных титанатов

Образование аминных и спиртовых производных титанатов не сопровождается изменением общего вида спектров и появлением новых полос поглощения (рис. 36). Наблюдаемое при этом изменение оптической ширины запрещённой зоны не превышает по абсолютной величине 0.16 эВ и не коррелирует явным образом с длиной межслоевого органического модификатора. Однако в случае трёхслойных титанатов все продукты органической модификации характеризуются немного меньшей величиной E_g по

сравнению с исходными протонированными формами, а длинноволновые края собственного светопоглощения аминных и спиртовых производных одного и того же титаната оказываются достаточно близкими при равной длине цепи органических компонентов (табл. 7). В целом же спектральной областью функционирования аминных и спиртовых производных, как и исходных протонированных соединений, остаётся средний и ближний ультрафиолет.

Табл. 7. Характеризация протонированных форм, аминных и спиртовых производных титанатов: диапазон собственного поглощения (оптическая ширина запрещённой зоны E_g , длинноволновой край поглощения λ_{max}), приблизительные потенциалы краёв энергетических зон (потолка валентной зоны E_V и дна зоны проводимости E_C) относительно СВЭ, максимумы λ_{lum} и средние времена жизни τ люминесценции при возбуждении на длине волны 265 нм

Образец	Поглощение		Края зон (\approx)		Люминесценция	
	E_g , эВ	λ_{max} , нм	E_V , В	E_C , В	λ_{lum} , нм	τ , мкс
HLT	3.45	359	3.0	-0.5	360	4.70
HLT×MeNH ₂	3.58	346	-	-	-	-
HLT×EtNH ₂	3.48	356				
HLT×PrNH ₂	3.50	354				
HLT×BuNH ₂	3.61	343				
HLT×HxNH ₂	3.47	357				
HLT×OcNH ₂	3.49	355				
HLT×MeOH	3.47	357				
HLT×EtOH	3.47	357				
HLT×PrOH	3.45	359				
HLT×BuOH	3.45	359				
HLT×HxOH	3.46	358				
HLT×DcOH	3.46	358				
HNT	3.48	356				
HNT×MeNH ₂	3.41	364	-	-	-	-
HNT×EtNH ₂	3.50	354				
HNT×PrNH ₂	3.43	362				
HNT×BuNH ₂	3.50	354				
HNT×HxNH ₂	3.42	363				
HNT×OcNH ₂	3.45	359				
HNT×MeOH	3.42	363				
HNT×EtOH	3.39	366				
HNT×PrOH	3.45	359				
HNT×BuOH	3.45	359				
HNT×HxOH	3.41	364				
HNT×DcOH	3.41	364				
HLT ₃	3.45	359				
HLT ₃ ×MeNH ₂	3.34	371	-	-	-	-
HLT ₃ ×EtNH ₂	3.39	366				
HLT ₃ ×PrNH ₂	3.40	365				
HLT ₃ ×BuNH ₂	3.42	363				
HLT ₃ ×HxNH ₂	3.41	364				

Образец	Поглощение		Края зон (\approx)		Люминесценция	
	E_g , эВ	λ_{max} , нм	E_V , В	E_C , В	λ_{lum} , нм	τ , мкс
HLT ₃ ×OcNH ₂	3.40	365	2.9	-0.5	410	5.65
HLT ₃ ×MeOH	3.33	372	-	-	-	-
HLT ₃ ×EtOH	3.41	364				
HLT ₃ ×PrOH	3.38	367				
HLT ₃ ×BuOH	3.40	365				
HLT ₃ ×HxOH	3.40	365				
HLT ₃ ×DcOH	3.38	367				
HNT ₃	3.47	357	2.9	-0.6	370	5.42
HNT ₃ ×MeNH ₂	3.40	365	-	-	-	-
HNT ₃ ×EtNH ₂	3.32	373				
HNT ₃ ×PrNH ₂	3.33	372				
HNT ₃ ×BuNH ₂	3.33	372				
HNT ₃ ×HxNH ₂	3.35	370				
HNT ₃ ×OcNH ₂	3.36	369				
HNT ₃ ×MeOH	3.33	372	-	-	-	-
HNT ₃ ×EtOH	3.33	372				
HNT ₃ ×PrOH	3.32	373				
HNT ₃ ×BuOH	3.33	372				
HNT ₃ ×HxOH	3.35	370				
HNT ₃ ×DcOH	3.36	369				

Для подтверждения факта термодинамической разрешённости реакций получения водорода на синтезированных фотокатализаторах была произведена оценка приблизительных потенциалов краёв энергетических зон относительно СВЭ с использованием данных УФЭС и РФЭС (рис. 37). В результате было установлено (табл. 7), что уровень дна зоны проводимости E_C образцов лежит значительно выше (более отрицателен), чем стандартный потенциал восстановления протонов до водорода, что делает соответствующий фотокаталитический процесс разрешённым с термодинамической точки зрения. В то же время уровень потолка валентной зоны E_V находится существенно ниже (более положителен), чем восстановительный потенциал полуреакции образования кислорода из воды, и подавно ниже, чем потенциалы окисления большинства органических соединений (в частности, биоспиртов и углеводов). Таким образом, полученные фотокатализаторы полностью удовлетворяют термодинамическим критериям осуществимости реакций разложения чистой воды и дегидрирования органических соединений, выделяемых из растительной биомассы.

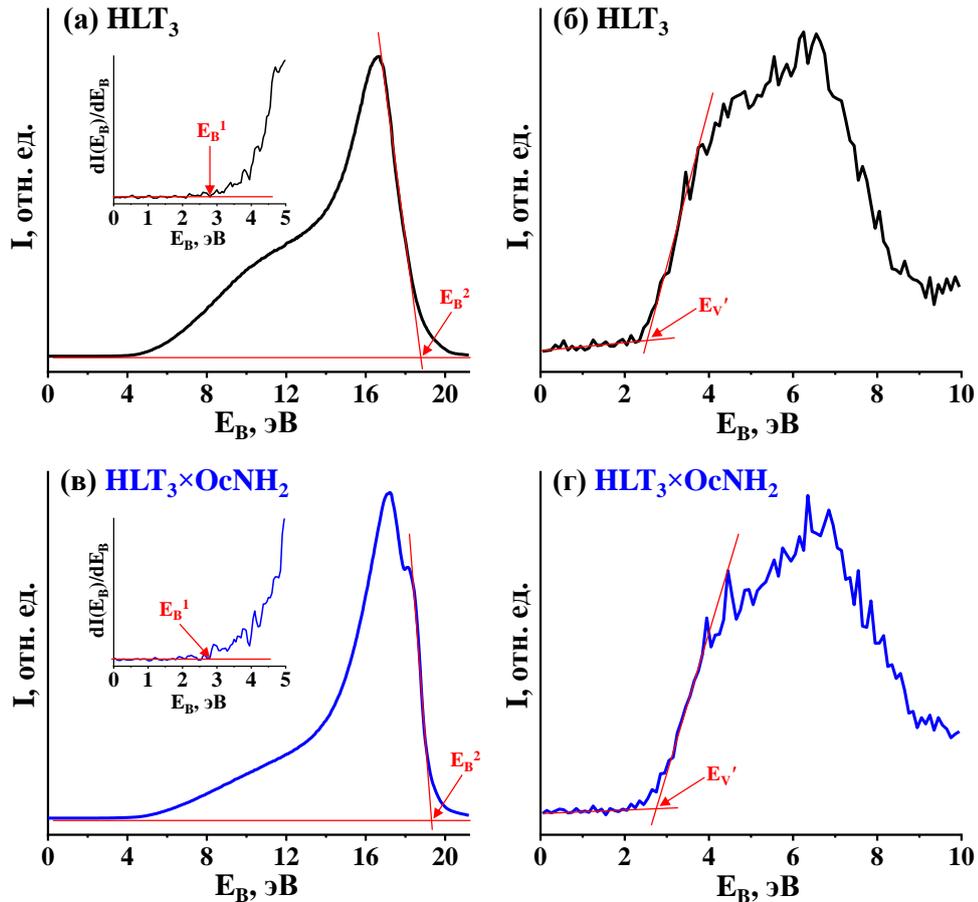


Рис. 37. УФЭС и РФЭС валентной зоны протонированного титаната HLT_3 (а, б) и его n -октиламинного производного (в, г)

Отмеченное небольшое сужение запрещённой зоны при образовании ряда аминных и спиртовых производных титанатов, по всей видимости, объясняется незначительным повышением потолка валентной зоны, сформированной преимущественно $2p$ -орбиталями кислорода [234], за счёт электронных эффектов связываемых с перовскитной матрицей органических модификаторов. При этом положение дна зоны проводимости, образованной главным образом вакантными $3d$ -орбиталями титана [234], остаётся практически неизменным.

3.2.1.3. Средние времена жизни люминесценции

Среднее время жизни люминесценции, возбуждаемой в диапазоне собственного поглощения фотокатализаторов, может служить косвенной мерой времени жизни фотогенерированных электрон-дырочных пар в предположении, что их рекомбинация носит преимущественно излучательный характер [235]. В рамках настоящей работы спектры люминесценции и кривые её затухания (рис. 38) регистрировались при возбуждении на длине волны 265 нм, которая попадает в область собственного

поглощения всех рассматриваемых образцов. Исследования проводились на примере исходных титанатов и их выборочных производных с наибольшей длиной межслоевых модификаторов. Было показано, что протонированные титанаты имеют максимум люминесценции при 360–370 нм, который в ходе интеркаляции *n*-октиламина и графтинга *n*-деканола смещается к ≈ 410 нм (табл. 7), а кривые её затухания хорошо аппроксимируются убывающей биэкспоненциальной функцией. Среднее время жизни люминесценции протонированных титанатов составляет 4.73–5.42 мкс, существенно превосходя наблюдаемое в случае фотокатализатора-стандарта TiO₂ P25 Degussa (1.94 мкс). При органической модификации титанатов оно возрастает в 1.1–1.2 раза, достигая значения 6.39 мкс. Полученные данные указывают на то, что структура слоистых перовскитов обеспечивает более эффективное разделение и, соответственно, меньшую скорость рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, причём внедрение вышеупомянутых органических модификаторов также оказывает благотворный эффект на среднее время их жизни.

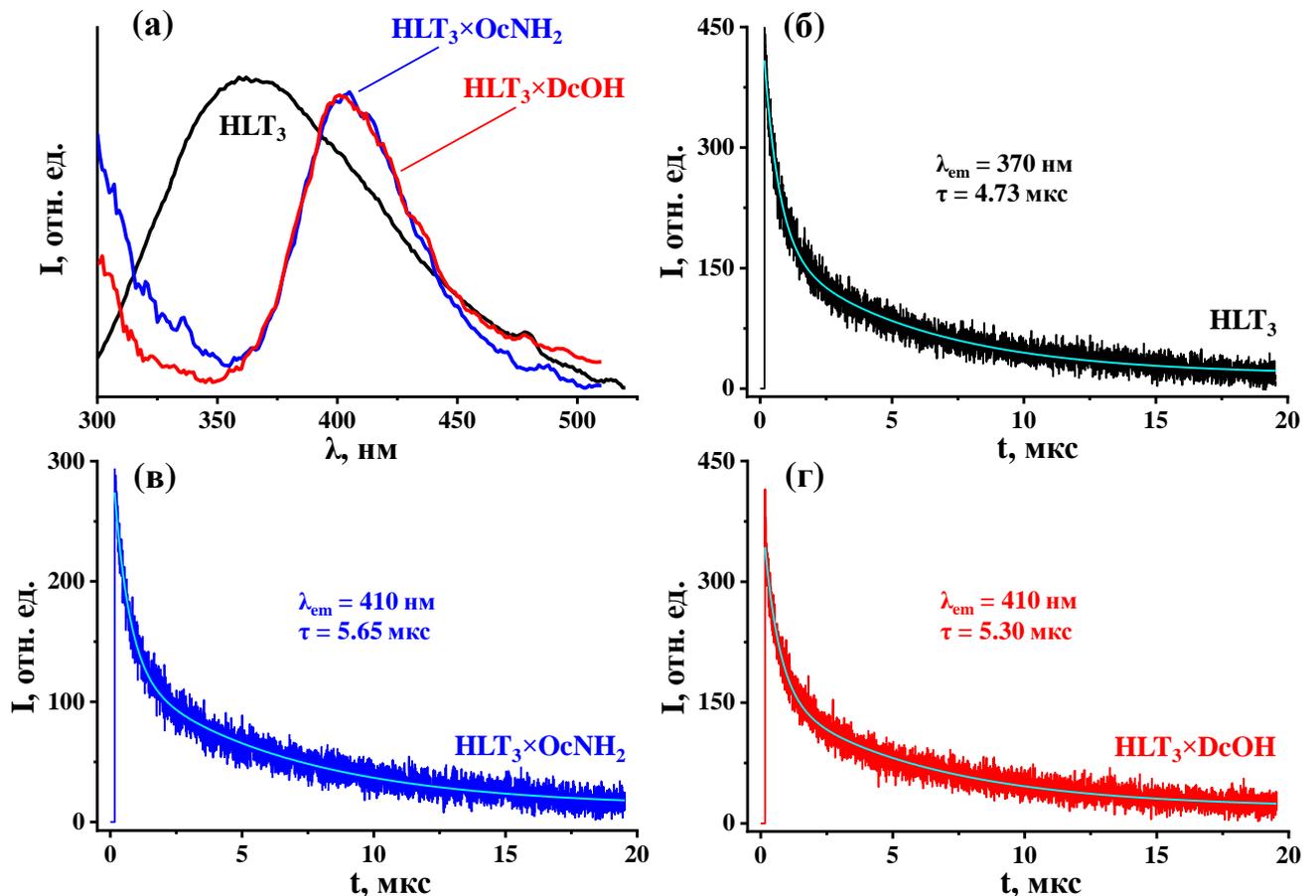


Рис. 38. Спектры люминесценции (а) и кривые её затухания (б–г) для протонированного титаната HLT₃, его *n*-октиламинного и *n*-деканольного производных при возбуждении на длине волны 265 нм

3.2.1.4. Морфология и удельная площадь поверхности

Исследование морфологии полученных фотокатализаторов методом СЭМ (рис. 39) показало, что частицы как исходных протонированных титанатов, так и продуктов их органической модификации имеют преимущественно пластинчатую форму, характерную для слоистых материалов. При этом образцы обладают выраженной полидисперсностью: линейные размеры частиц лежат в диапазоне 0.5–4 мкм, а их толщина составляет 200–600 нм. При внедрении органических компонентов увеличивается доля относительно мелких частиц (до 1 мкм), что, вероятно, является результатом их отделения от более крупных в ходе ультразвуковой обработки прекурсоров в водном растворе метиламина и последующих химических трансформаций. В случае отдельных аминных и спиртовых производных также наблюдается частичное расслоение поликристаллов с образованием заметных щелей.

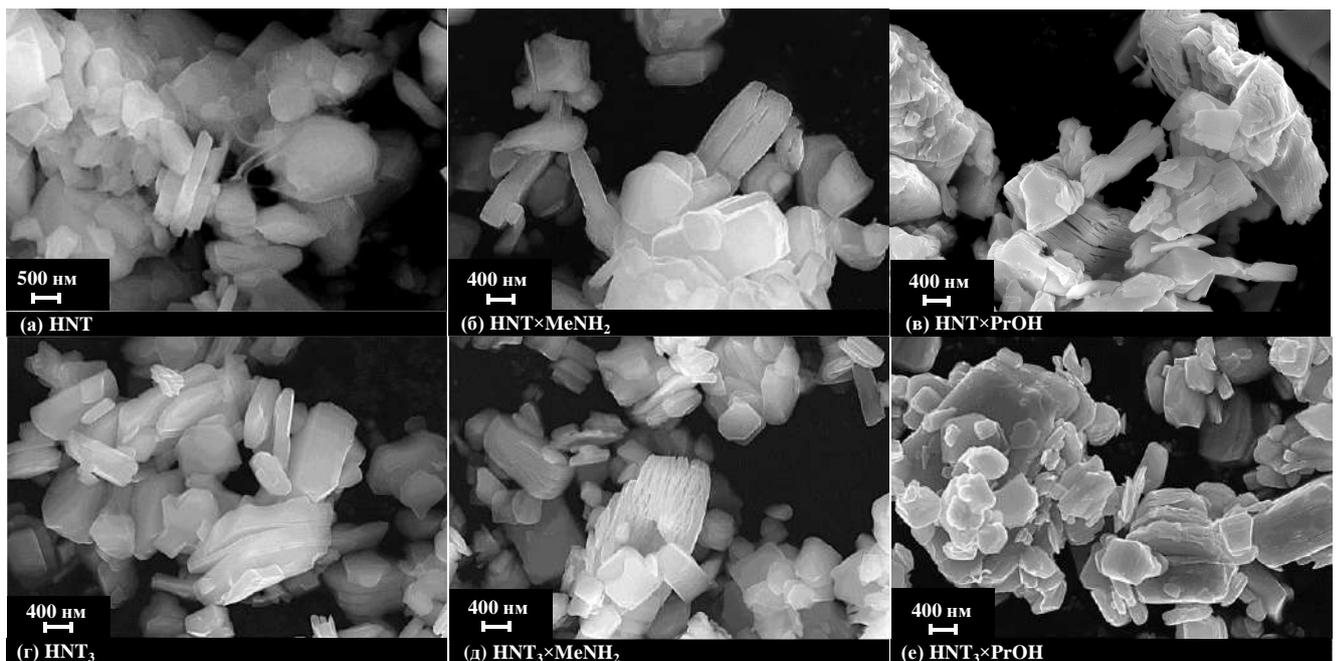


Рис. 39. Изображения СЭМ протонированных форм, метиламинных и *n*-пропанольных производных титанатов HNT (а–в) и HNT₃ (г–е)

Удельная площадь поверхности протонированных однослойных и трёхслойных титанатов, измеренная по методу БЭТ, составляет $\approx 9 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\approx 3 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно (табл. б), что является относительно невысоким показателем для гетерогенных фотокатализаторов (в частности, TiO₂ P25 Degussa имеет удельную поверхность $\approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$). Небольшая величина удельной поверхности рассматриваемых соединений во многом предопределяется высокотемпературной керамической технологией синтеза их

щелочных прекурсоров NaLnTiO_4 и $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, позволяющей достигать высокой кристалличности, однако вызывающей интенсивное спекание частиц. При этом однослойные протонированные титанаты превосходят по удельной поверхности трёхслойные аналоги почти в 3 раза, что может быть обусловлено в том числе более низкой температурой синтеза их прекурсоров NaLnTiO_4 (825°C) в сравнении с $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (1100°C). Органическая модификация в ряде случаев приводит к возрастанию удельной площади поверхности в 1.5–1.8 раза, однако данное увеличение имеет место не для всех изученных производных и явная её корреляции с длиной цепи органического модификатора не видна. В то же время как среди однослойных, так и среди трёхслойных соединений наиболее развитая поверхность наблюдается в случае метанольных образцов ($17\text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{HLT}\times\text{MeOH}$ и $5.7\text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{HLT}_3\times\text{MeOH}$).

3.2.2. Фотокаталитическая активность аминных и спиртовых производных в реакциях генерации водорода

Фотокаталитическая активность всех полученных аминных и спиртовых производных исследовалась в реакции выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола под излучением ртутной лампы ДРТ-125 ($\lambda > 220\text{ нм}$) как без дополнительной модификации, так и с восстановлением на поверхности 1% наночастиц Pt в качестве сокатализатора. На примере отдельных образцов изучалась зависимость активности от концентрации метанола, загрузки фотокатализатора и массовой доли сокатализатора. Выборочные производные также тестировались в 1% (мол.) водных растворах D-глюкозы, D-ксилозы и в чистой воде. Во всех случаях количественными показателями фотокаталитической активности служили абсолютная ω и нормированная на единицу массы фотокатализатора скорость выделения водорода ω' , кажущаяся квантовая эффективность ϕ , а также кратность увеличения скорости реакции при платинировании поверхности k_{Pt} . Дополнительно в ходе фотокаталитических измерений контролировались фактическая объёмная концентрация фотокатализаторов в суспензиях, pH среды и, в отдельных случаях, химический состав реакционных растворов.

3.2.2.1. Активность производных HLnTiO_4 в 1% (мол.) водном растворе метанола

Кинетические кривые фотокаталитической генерации водорода в присутствии однослойных титанатов и их аминных и спиртовых производных представлены на рис.

40, величины их фотокаталитической активности сведены в табл. 8 и визуализированы в виде столбчатых диаграмм на рис. 41. Как видно из данных рис. 40, кинетические кривые образования водорода в большинстве случаев линейны или отклоняются от линейности незначительно, указывая на поддержание относительно постоянной скорости целевой реакции. При отключении источника излучения (темновая стадия) все кривые выходят на плато, отвечающее нулевой скорости генерации водорода.

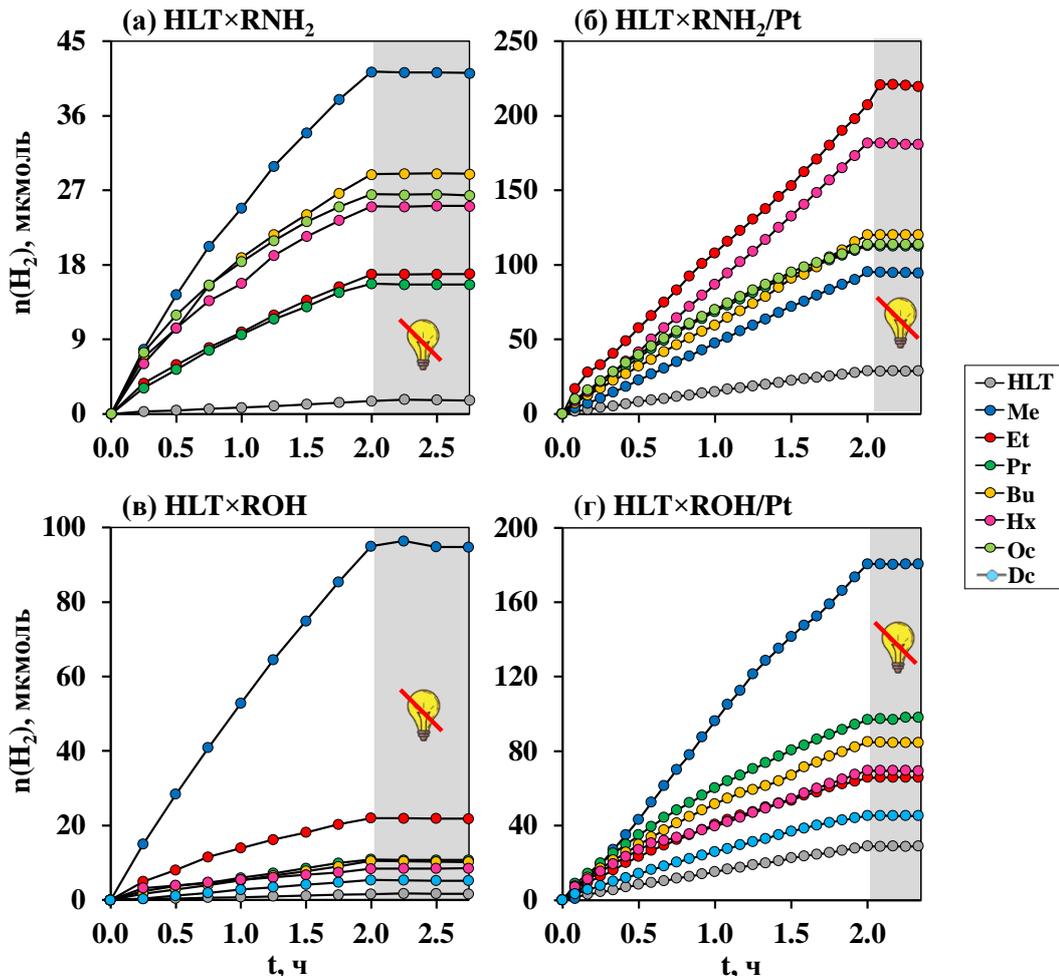


Рис. 40. Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола в присутствии протонированной формы, аминных и спиртовых производных титаната HLT

Эффективность генерации водорода в присутствии протонированных титанатов относительно мала ($\varphi = 0.01\%$) и равна в случае обоих образцов. Однако при модификации поверхности платиновым сокатализатором La-содержащий титанат ($\varphi = 0.19\%$) более чем в 2 раза превосходит по активности Nd-содержащий аналог ($\varphi = 0.083\%$). Роль сокатализатора при этом заключается в уменьшении перенапряжения выделения водорода, а также в снижении интенсивности поверхностной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда и предотвращении протекания нежелательных

обратных реакций за счёт пространственного разнесения восстановительных и окислительных центров между наночастицами Pt и немодифицированной поверхностью титаната, соответственно.

Все аминные и спиртовые производные однослойных титанатов демонстрируют значительно большую скорость фотокаталитического выделения водорода из водного раствора метанола по сравнению с исходными протонированными формами (табл. 8, рис. 41), причём после органической модификации различие в активности La- и Nd-содержащих образцов становится ярко выраженным. Указанное различие согласуется с литературными данными о фотокаталитической активности титанатов HLT, HNT и продуктов их термолиза в реакции получения водорода из водного раствора изопропанола, согласно которым La-содержащие образцы превосходят Nd-содержащие аналоги в 2–4 раза [213].

Табл. 8. Фотокаталитическая активность протонированных форм, аминных и спиртовых производных титанатов HLT и HNT в реакции выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола: абсолютная и нормированная скорости генерации водорода ω и ω' , кажущаяся квантовая эффективность ϕ , кратность увеличения скорости после платинирования k_{Pt}

Фотокатализатор	ω , мкмоль·ч ⁻¹	ω' , ммоль·ч ⁻¹ ·г ⁻¹	ϕ , %	k_{Pt}
HLT	0.73	0.029	0.010	–
HLT/Pt	14.2	0.57	0.19	19
HLT×MeNH ₂	22.8	0.91	0.31	–
HLT×MeNH ₂ /Pt	48.2	1.93	0.65	2.1
HLT×EtNH ₂	8.20	0.33	0.11	–
HLT×EtNH ₂ /Pt	97.9	3.92	1.31	12
HLT×PrNH ₂	7.26	0.29	0.10	–
HLT×PrNH ₂ /Pt	69.6	2.78	0.93	9.6
HLT×BuNH ₂	12.6	0.50	0.17	–
HLT×BuNH ₂ /Pt	56.6	2.26	0.76	4.5
HLT×HxNH ₂	15.2	0.61	0.20	–
HLT×HxNH ₂ /Pt	90.6	3.62	1.21	6.0
HLT×OcNH ₂	18.1	0.72	0.24	–
HLT×OcNH ₂ /Pt	72.1	2.88	0.96	4.0
HLT×MeOH	50.3	2.01	0.67	–
HLT×MeOH/Pt	102	4.08	1.37	2.0
HLT×EtOH	13.2	0.53	0.18	–
HLT×EtOH/Pt	37.7	1.51	0.50	2.9
HLT×PrOH	4.92	0.20	0.066	–
HLT×PrOH/Pt	59.4	2.38	0.80	12
HLT×BuOH	4.98	0.20	0.067	–
HLT×BuOH/Pt	52.5	2.10	0.70	10
HLT×HxOH	2.89	0.12	0.039	–
HLT×HxOH/Pt	47.2	1.89	0.63	16
HLT×DcOH	3.25	0.13	0.043	–

Фотокатализатор	ω , мкмоль·ч ⁻¹	ω' , ммоль·ч ⁻¹ ·г ⁻¹	φ , %	k_{Pt}
HLT×DcOH/Pt	24.6	0.98	0.33	7.6
HNT	0.73	0.029	0.010	–
HNT/Pt	6.23	0.25	0.083	8.5
HNT×MeNH ₂	1.10	0.044	0.014	–
HNT×MeNH ₂ /Pt	16.3	0.65	0.22	15
HNT×EtNH ₂	1.14	0.046	0.015	–
HNT×EtNH ₂ /Pt	10.9	0.44	0.15	10
HNT×PrNH ₂	2.23	0.089	0.030	–
HNT×PrNH ₂ /Pt	23.3	0.93	0.31	10
HNT×BuNH ₂	1.14	0.046	0.015	–
HNT×BuNH ₂ /Pt	12.3	0.49	0.16	11
HNT×HxNH ₂	1.15	0.046	0.015	–
HNT×HxNH ₂ /Pt	22.2	0.89	0.30	20
HNT×OcNH ₂	1.14	0.046	0.015	–
HNT×OcNH ₂ /Pt	28.2	1.13	0.38	25
HNT×MeOH	12.6	0.50	0.17	–
HNT×MeOH/Pt	40.1	1.60	0.54	3.2
HNT×EtOH	6.72	0.27	0.090	–
HNT×EtOH/Pt	16.4	0.66	0.22	2.4
HNT×PrOH	3.26	0.13	0.043	–
HNT×PrOH/Pt	34.5	1.38	0.46	11
HNT×BuOH	3.00	0.12	0.040	–
HNT×BuOH/Pt	27.0	1.08	0.36	9.0
HNT×HxOH	1.62	0.065	0.022	–
HNT×HxOH/Pt	21.2	0.85	0.28	14
HNT×DcOH	9.28	0.37	0.12	–
HNT×DcOH/Pt	35.3	1.41	0.47	3.8

Наиболее фотокаталитически активным в серии неплатинированных аминопроизводных HLT×RNH₂ является метиламинный титанат ($\varphi = 0.31\%$) а в серии HNT×RNH₂ – *n*-пропиламинный ($\varphi = 0.030\%$). После модификации поверхности образцов наночастицами Pt как сокатализатора зависимость фотокаталитической активности от межслоевого амина изменяется, и в серии HLT×RNH₂/Pt наиболее активным становится этиламинное производное ($\varphi = 1.31\%$), а в серии HNT×RNH₂/Pt – *n*-октиламинное ($\varphi = 0.38\%$). Среди неплатинированных спиртовых производных HLT×ROH и HNT×ROH максимальную эффективность генерации водорода обеспечивают метанольные титанаты ($\varphi = 0.67\%$ и 0.17% , соответственно). При модификации поверхности платиновым сокатализатором максимумы активности в обеих сериях спиртовых производных не смещается и по-прежнему соответствует метанольным образцам ($\varphi = 1.37\%$ для La-содержащего и $\varphi = 0.54\%$ для Nd-содержащего). В целом, согласно полученным данным, наиболее перспективными из рассмотренных фотокаталитических материалов на основе

однослойных титанатов являются платинированные этиламинное и метанольное производные $\text{HLT} \times \text{EtNH}_2/\text{Pt}$ и $\text{HLT} \times \text{MeOH}/\text{Pt}$, активность которых в 1% (мол.) водном метаноле составляет $3.92 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (1.31%) и $4.08 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (1.37%), соответственно.

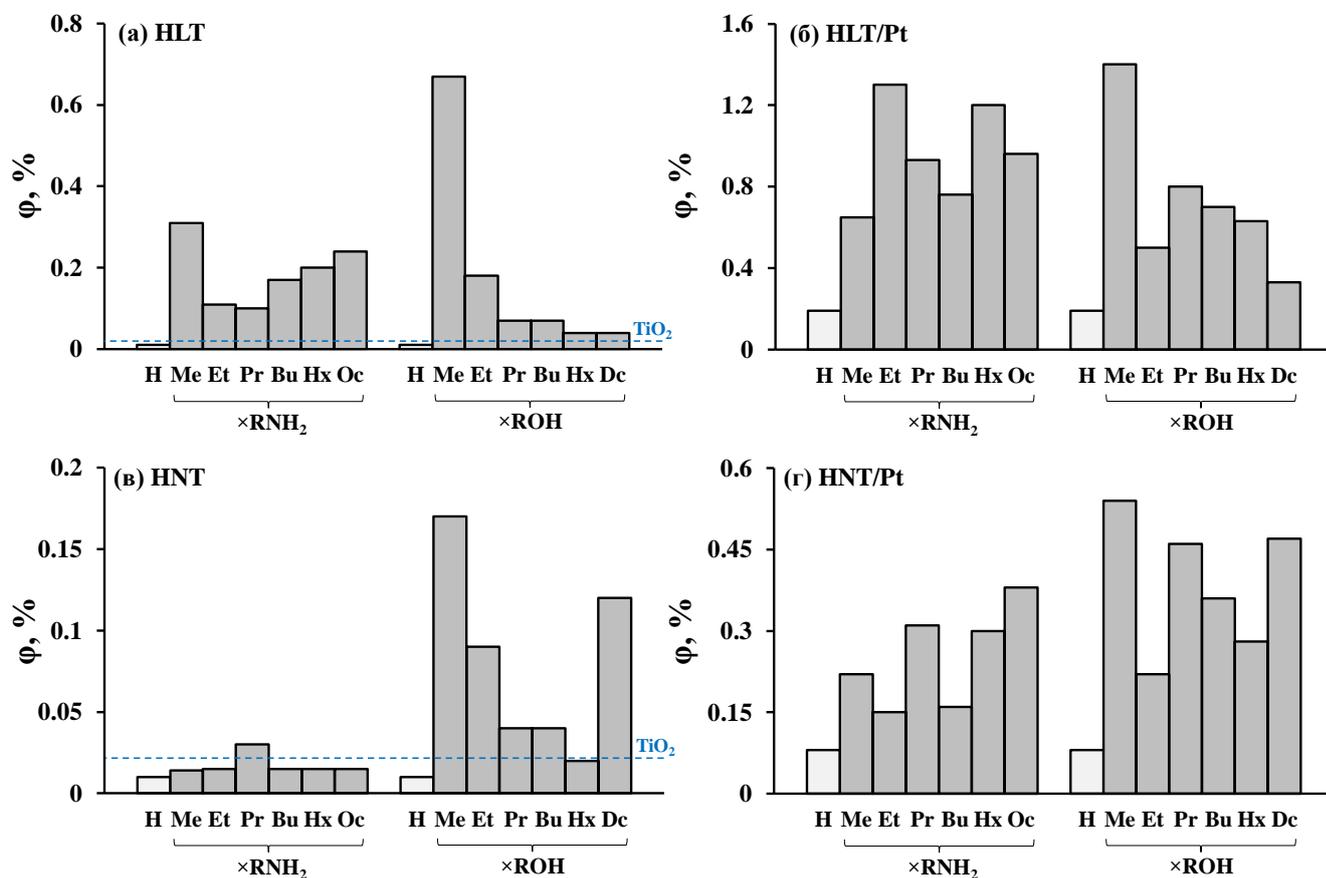


Рис. 41. Сравнение кажущейся квантовой эффективности фотокаталитического выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола в присутствии протонированных форм, аминных и спиртовых производных титанатов HLT и HNT

Таким образом, органическая модификация однослойных титанатов оказалась действенным подходом к повышению их фотокаталитической активности в реакциях выделения водорода из водных растворов метанола: полученные производные до 68 раз превосходят по активности исходные протонированные соединения, а также до 29 раз – «золотой стандарт» фотокатализа TiO_2 P25 Degussa, демонстрирующий в тех же условиях кажущуюся квантовую эффективность $\phi = 0.023\%$.

В то же время фотокаталитическая активность аминных и спиртовых производных не коррелирует явным образом с длиной цепи межслоевых органических модификаторов (рис. 41) и, по-видимому, определяется одновременным влиянием ряда различных структурно-химических факторов. Повышенная активность отдельных соединений (в

частности, $\text{HfTi} \times \text{MeOH}$ и $\text{HfTi} \times \text{DcOH}$) может быть обусловлена в том числе относительно большой удельной площадью поверхности (табл. 6), однако величина последней не объясняет экспериментальных тенденций изменения активности в целом. Более вероятная причина многократного увеличения активности после органической модификации связана с предполагаемым функционированием межслоевого пространства как дополнительной реакционной зоны в фотокаталитическом процессе наряду с внешней поверхностью образца. Органические модификаторы значительно увеличивают межслоевое расстояние, облегчая подвод молекул метанола и воды к межслоевым реакционным центрам, которые в случае исходных протонированных титанатов остаются практически незадействованными по стерическим причинам. Данная гипотеза также может отчасти объяснять повышенную активность La-содержащих фотокатализаторов, обладающих несколько большим межслоевым расстоянием по сравнению с Nd-содержащими аналогами (табл. 6).

3.2.2.2. Активность производных $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в 1% (мол.) водном растворе метанола

Кинетические кривые выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола в присутствии фотокатализаторов на основе трёхслойных титанатов приведены на рис. 42, наблюдаемые при этом активности представлены в табл. 9 и визуализированы на рис. 43. Было показано, что активность полученных образцов стабильно сохраняется на протяжении всего времени измерения, о чём свидетельствует линейный ход кинетических графиков. После выключения светоизлучателя (темновая стадия) выделение водорода прекращается.

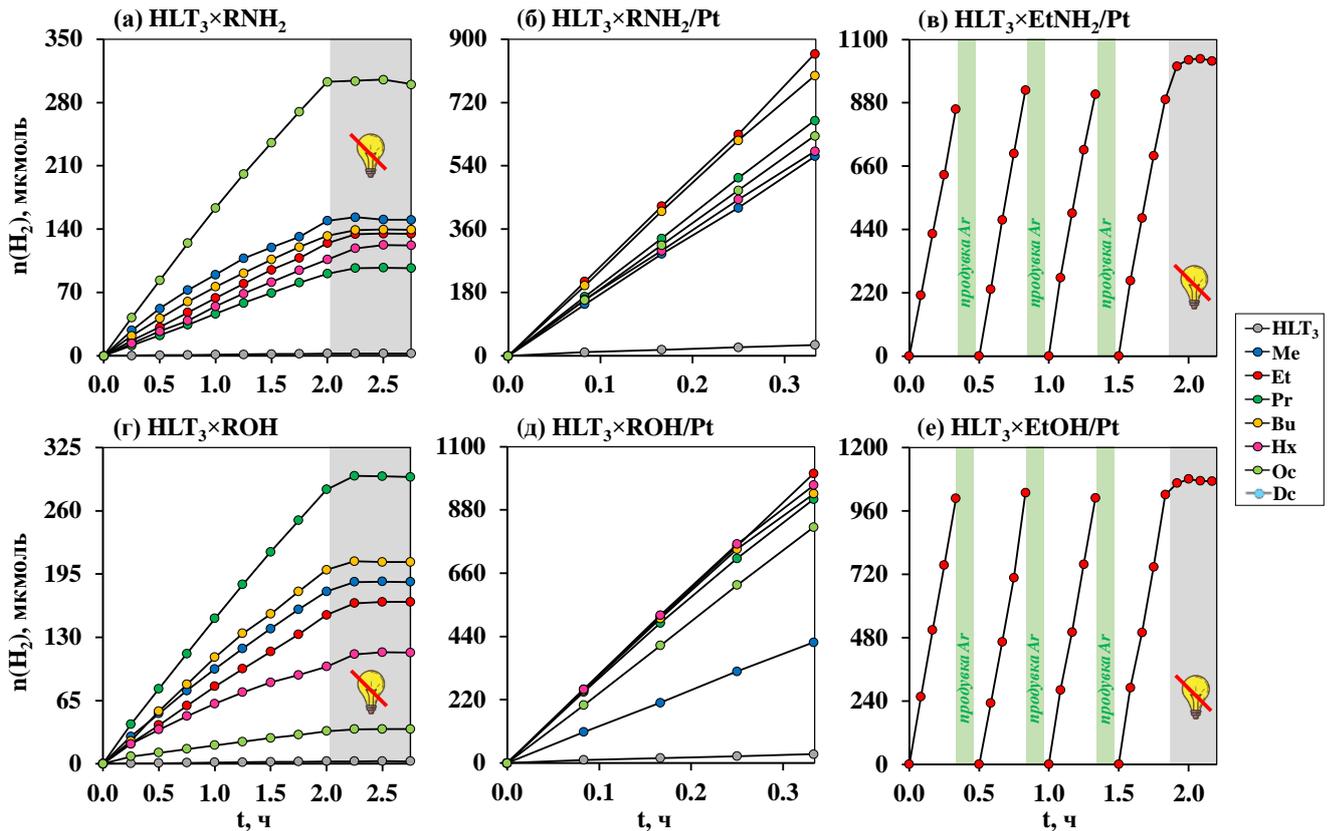


Рис. 42. Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола в присутствии протонированной формы, аминных и спиртовых производных титаната HLT_3

Эффективность фотокаталитической генерации водорода в присутствии протонированных трёхслойных титанатов относительно невелика ($\phi = 0.017\%$ для La-содержащего и $\phi = 0.027\%$ для Nd-содержащего), однако несколько превосходит достигаемую при использовании рассмотренных выше однослойных соединений. После модификации поверхности платиновым сокатализатором фотокаталитическая активность протонированных титанатов возрастает в несколько десятков раз, причём La-содержащий титанат ($\phi = 1.14\%$) становится более активным, чем Nd-содержащий ($\phi = 0.92\%$).

Все без исключения аминные и спиртовые производные трёхслойных титанатов демонстрируют высокую квантовую эффективность генерации водорода из водного раствора метанола, до 117 раз превосходя исходные протонированные формы и до 87 раз – фотокатализатор-стандарт TiO_2 P25 Degussa ($\phi = 0.023\%$). При этом La-содержащие образцы в большинстве случаев оказываются активнее Nd-содержащих аналогов (табл. 9), однако данное различие выражено значительно менее отчётливо, чем в случае однослойных титанатов.

Табл. 9. Фотокаталитическая активность протонированных форм, аминных и спиртовых производных титанатов HLT_3 и HNT_3 в реакции выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола: абсолютная и нормированная скорости генерации водорода ω и ω' , кажущаяся квантовая эффективность ϕ , кратность увеличения скорости после платинирования k_{Pt}

Фотокатализатор	ω , $\text{мкмоль}\cdot\text{ч}^{-1}$	ω' , $\text{ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$	ϕ , %	k_{Pt}
HLT_3	1.27	0.051	0.017	–
HLT_3/Pt	85.1	3.40	1.14	67
$\text{HLT}_3\times\text{MeNH}_2$	81.9	3.28	1.10	–
$\text{HLT}_3\times\text{MeNH}_2/\text{Pt}$	1650	66.0	22.0	20
$\text{HLT}_3\times\text{EtNH}_2$	61.6	2.46	0.82	–
$\text{HLT}_3\times\text{EtNH}_2/\text{Pt}$	2390	95.6	31.9	39
$\text{HLT}_3\times\text{PrNH}_2$	45.9	1.84	0.61	–
$\text{HLT}_3\times\text{PrNH}_2/\text{Pt}$	1990	79.6	26.6	43
$\text{HLT}_3\times\text{BuNH}_2$	72.3	2.89	0.97	–
$\text{HLT}_3\times\text{BuNH}_2/\text{Pt}$	2180	87.2	29.2	30
$\text{HLT}_3\times\text{HxNH}_2$	53.8	2.15	0.72	–
$\text{HLT}_3\times\text{HxNH}_2/\text{Pt}$	1660	66.4	22.1	31
$\text{HLT}_3\times\text{OcNH}_2$	149	5.96	1.99	–
$\text{HLT}_3\times\text{OcNH}_2/\text{Pt}$	1840	73.6	24.5	12
$\text{HLT}_3\times\text{MeOH}$	92.8	3.71	1.24	–
$\text{HLT}_3\times\text{MeOH}/\text{Pt}$	1200	48.0	16.0	13
$\text{HLT}_3\times\text{EtOH}$	78.5	3.14	1.05	–
$\text{HLT}_3\times\text{EtOH}/\text{Pt}$	3000	120	40.1	38
$\text{HLT}_3\times\text{PrOH}$	138	5.52	1.85	–
$\text{HLT}_3\times\text{PrOH}/\text{Pt}$	2780	111	37.2	20
$\text{HLT}_3\times\text{BuOH}$	114	4.56	1.52	–
$\text{HLT}_3\times\text{BuOH}/\text{Pt}$	2750	110	36.8	24
$\text{HLT}_3\times\text{HxOH}$	55.1	2.20	0.74	–
$\text{HLT}_3\times\text{HxOH}/\text{Pt}$	2850	114	38.1	52
$\text{HLT}_3\times\text{DcOH}$	14.9	0.60	0.20	–
$\text{HLT}_3\times\text{DcOH}/\text{Pt}$	2160	86.4	28.8	145
HNT_3	2.00	0.080	0.027	–
HNT_3/Pt	69.0	2.76	0.92	35
$\text{HNT}_3\times\text{MeNH}_2$	130	5.20	1.74	–
$\text{HNT}_3\times\text{MeNH}_2/\text{Pt}$	1480	59.2	19.7	11
$\text{HNT}_3\times\text{EtNH}_2$	106	4.24	1.42	–
$\text{HNT}_3\times\text{EtNH}_2/\text{Pt}$	1480	59.2	19.8	14
$\text{HNT}_3\times\text{PrNH}_2$	128	5.12	1.71	–
$\text{HNT}_3\times\text{PrNH}_2/\text{Pt}$	1470	58.8	19.7	12
$\text{HNT}_3\times\text{BuNH}_2$	147	5.88	1.97	–
$\text{HNT}_3\times\text{BuNH}_2/\text{Pt}$	2080	83.2	27.8	14
$\text{HNT}_3\times\text{HxNH}_2$	42.0	1.68	0.56	–
$\text{HNT}_3\times\text{HxNH}_2/\text{Pt}$	965	38.6	12.9	23
$\text{HNT}_3\times\text{OcNH}_2$	54.6	2.18	0.73	–
$\text{HNT}_3\times\text{OcNH}_2/\text{Pt}$	1030	41.2	13.7	19
$\text{HNT}_3\times\text{MeOH}$	115	4.60	1.54	–
$\text{HNT}_3\times\text{MeOH}/\text{Pt}$	1790	71.6	23.9	16
$\text{HNT}_3\times\text{EtOH}$	75.8	3.03	1.01	–

Фотокатализатор	ω , $\text{мкмоль}\cdot\text{ч}^{-1}$	ω' , $\text{ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$	φ , %	k_{Pt}
$\text{HNT}_3\times\text{EtOH}/\text{Pt}$	2270	90.8	30.3	30
$\text{HNT}_3\times\text{PrOH}$	112	4.48	1.49	–
$\text{HNT}_3\times\text{PrOH}/\text{Pt}$	2430	97.2	32.5	22
$\text{HNT}_3\times\text{BuOH}$	83.5	3.34	1.12	–
$\text{HNT}_3\times\text{BuOH}/\text{Pt}$	2580	103	34.5	31
$\text{HNT}_3\times\text{HxOH}$	97.9	3.92	1.31	–
$\text{HNT}_3\times\text{HxOH}/\text{Pt}$	2290	91.6	30.6	23
$\text{HNT}_3\times\text{DcOH}$	42.0	1.68	0.56	–
$\text{HNT}_3\times\text{DcOH}/\text{Pt}$	2040	81.6	27.3	49

Наиболее фотокаталитически активным в серии неплатинированных трёхслойных аминопроизводных $\text{HNT}_3\times\text{RNH}_2$ является *n*-октиламинный титанат ($\varphi = 1.99\%$), а в серии $\text{HNT}_3\times\text{RNH}_2$ – *n*-бутиламинный ($\varphi = 1.97\%$). Среди модифицированных платиновым сокатализатором аминопроизводных $\text{HNT}_3\times\text{RNH}_2/\text{Pt}$ наибольшие эффективности генерации водорода обеспечивают этил- ($\varphi = 31.9\%$) и *n*-бутиламинное ($\varphi = 29.2\%$) производные, тогда как активность остальных образцов лежит в диапазоне $\varphi = 22\text{--}27\%$. В серии $\text{HNT}_3\times\text{RNH}_2/\text{Pt}$ активности титанатов в целом пропорциональны наблюдаемым в отсутствие сокатализатора, а максимум приходится на *n*-бутиламинное соединение ($\varphi = 27.8\%$). Среди неплатинированных спиртовых производных $\text{HNT}_3\times\text{ROH}$ и $\text{HNT}_3\times\text{ROH}$ максимальную эффективность генерации водорода демонстрируют *n*-пропанольные производные ($\varphi = 1.85\%$ и $\varphi = 1.49\%$, соответственно). После модификации сокатализатором в серии $\text{HNT}_3\times\text{ROH}/\text{Pt}$ максимальную активность демонстрирует этанольное производное ($\varphi = 40.1\%$), которому незначительно уступают *n*-пропанольный, *n*-бутанольный и *n*-гексанольный образцы ($\varphi = 36\text{--}38\%$). В серии $\text{HNT}_3\times\text{ROH}/\text{Pt}$ наблюдается возрастание фотокаталитической активности при движении от метанольного титаната к *n*-бутанольному ($\varphi = 34.5\%$) с дальнейшим снижением при увеличении длины алкоксильной цепи.

Таким образом, органическая модификация трёхслойных титанатов позволила создать ряд новых высокоэффективных фотокатализаторов генерации водорода, отдельные представители которых превосходят по активности исходные протонированные формы более чем на два порядка. Наиболее активным из них является платинированное этанольное производное $\text{HNT}_3\times\text{EtOH}/\text{Pt}$, обеспечивающее скорость выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола $120 \text{ ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$ и кажущуюся квантовую эффективность 40.1%. При этом органически модифицированные

трёхслойные титанаты проявляют существенно большую фотокаталитическую активность, чем их однослойные аналоги, несмотря на то что внедрение органических компонентов благотворно сказывается на активности тех и других. Указанное различие может быть обусловлено неодинаковой эффективностью пространственного разделения фотогенерированных носителей заряда в перовскитных блоках титанатов различной толщины. При этом оно становится более ярко выраженным после восстановления на поверхности наночастиц Pt как сокатализатора: характерная кратность увеличения скорости реакции при платинировании производных однослойных титанатов ($k_{Pt} = 5-15$) оказывается заметно меньше, чем производных трёхслойных ($k_{Pt} = 20-30$). Более того, наименьшие значения величины k_{Pt} приходятся на наиболее активные однослойные фотокатализаторы (в частности, $NLT \times MeOH/Pt$). Иными словами, фотокаталитическая активность однослойных образцов в значительно меньшей мере поддаётся повышению за счёт модификации поверхности сокатализатором, нежели активность трёхслойных. Подобное различие может быть обусловлено разницей в относительном положении уровней Ферми рассматриваемых титанатов и платины, которое определяет эффективность переноса фотогенерированных электронов с полупроводника на металл. Однако данный вопрос требует отдельного подробного изучения. В целом преимущество в фотокаталитической активности слоистых перовскитоподобных оксидов с большей толщиной перовскитного блока уже отмечалось в литературе ранее на примере двух- и трёхслойных ниобатов [131] и танталатов [133].

Также было установлено, что фотокаталитическая активность трёхслойных титанатов при переходе от одних образцов к другим во многих случаях изменяется симбатно со степенью гидратации их межслоевого пространства (рис. 43), что указывает на вероятное участие молекул воды в целевой реакции образования водорода. В частности, под действием фотогенерированных дырок межслоевая вода может образовывать высокоактивные гидроксильные радикалы, также участвующие в окислении метанола, приводя к увеличению наблюдаемой скорости получения водорода [236,237].

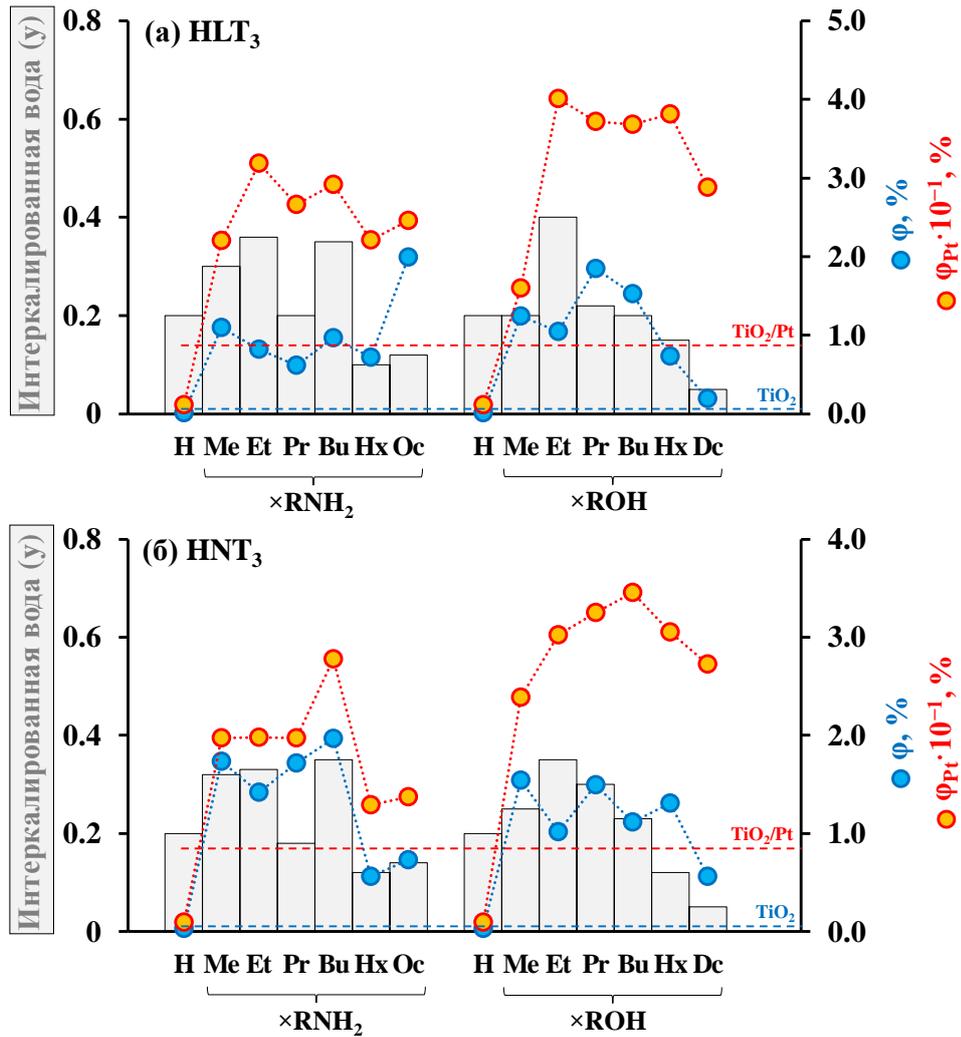


Рис. 43. Корреляция фотокаталитической активности протонированных форм, аминных и спиртовых производных титанатов HLT_3 и HNT_3 в реакции выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола с количеством интеркалированной воды

3.2.2.3. Зависимость активности производных $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в водных растворах метанола от условий проведения реакции

На примере платинированных *n*-бутиламинных производных трёхслойных титанатов $\text{HLT}_3 \times \text{BuNH}_2/\text{Pt}$ и $\text{HNT}_3 \times \text{BuNH}_2/\text{Pt}$ была исследована зависимость активности от концентрации метанола, концентрации фотокатализатора и массовой доли сокатализатора (рис. 44).

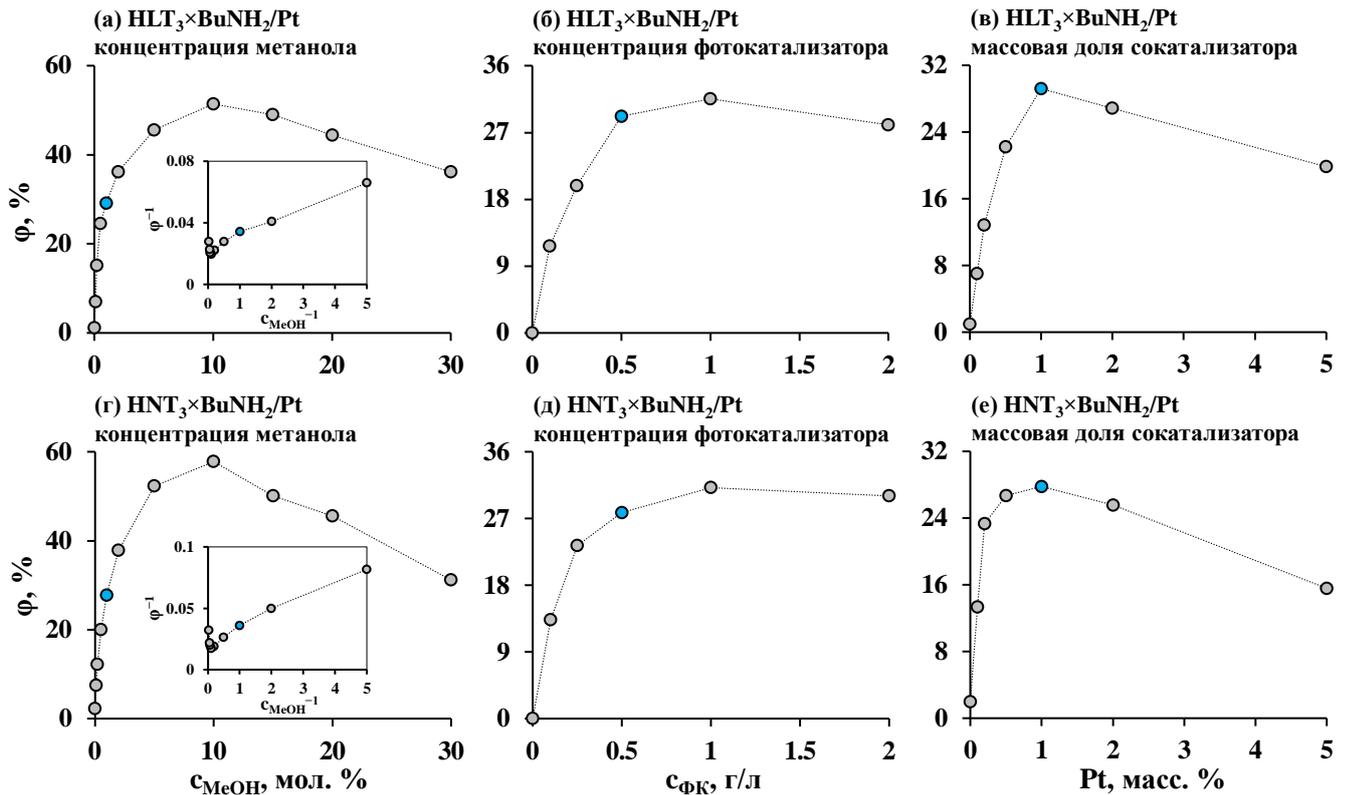


Рис. 44. Зависимость кажущейся квантовой эффективности фотокаталитического выделения водорода из водных растворов метанола в присутствии *n*-бутиламинных производных титанатов HLT_3 (а–в) и HNT_3 (г–е) от условий проведения реакции. Точки голубого цвета отвечают стандартным условиям эксперимента

Как уже отмечалось в п. 1.1.5.1, зависимость скорости (квантовой эффективности) гетерогенной фотокаталитической реакции от концентрации реагента обычно описывается кинетической моделью Ленгмюра-Хиншельвуда, заимствованной из области стандартного гетерогенного катализа. В рамках данной модели скорость реакции линейно возрастает с содержанием реагента в растворе до тех пор, пока основная часть активных центров на поверхности катализатора остаётся свободной и, соответственно, катализатор обладает потенциалом дальнейшего повышения активности за счёт адсорбции большего количества молекул реагента, что обычно наблюдается в области малых концентраций реакционного раствора. При дальнейшем повышении концентрации зависимость отклоняется от линейности в сторону меньших скоростей реакции и постепенно выходит на плато в связи с вовлечением в каталитический процесс всех доступных активных центров. Описанная зависимость линейризуется путём перевода в координаты обратная скорость – обратная концентрация. Экспериментально полученные концентрационные зависимости фотокаталитической активности *n*-бутиламинных производных в целом соответствуют модели Ленгмюра-Хиншельвуда в области

содержаний метанола в водном растворе от 0.2 до 10 мол. %, и соответствующие участки графиков удовлетворительно поддаются линейризации при переходе к обратным координатам (рис. 44, а, г). При концентрации метанола 10 мол. % достигается беспрецедентно высокая фотокаталитическая активность образцов $\text{HLT}_3 \times \text{BuNH}_2/\text{Pt}$ и $\text{HNT}_3 \times \text{BuNH}_2/\text{Pt}$, равная $155 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ ($\varphi = 52\%$) и $175 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ ($\varphi = 58\%$), соответственно. В то же время моделью Ленгмюра-Хиншельвуда не описываются подобающим образом диапазоны концентрации метанола ниже 0.2 и выше 10 мол. %. В первом случае отклонение экспериментальных точек от ожидаемых согласно модели обусловлено тем, что фотокаталитическая активность образцов при стремлении концентрации метанола к нулю (в чистой воде) остаётся ненулевой. Иными словами, вода в рассматриваемой системе является не инертным растворителем, а участником реакции наряду с метанолом, что не учитывается моделью. Во втором случае в области высоких концентраций происходит уменьшение наблюдаемой активности с ростом содержания метанола в растворе, тогда как модель предсказывает выход зависимости на плато. Одна из возможных причин этого, по-видимому, тоже состоит в том, что вода является не переменным участником фотокаталитического процесса, необходимым для эффективного дегидрирования метанола. В пользу данной гипотезы дополнительно свидетельствуют отмеченная ранее корреляция фотокаталитической активности органо-неорганических производных со степенью гидратации их межслоевого пространства (рис. 43), а также литературные данные о взаимосвязи активности трёхслойных титанатов с содержанием интеркалированной воды в отсутствие органических модификаторов [129,218,220]. Кроме того, концентрация метанола может также влиять на процесс *in situ* платинирования фотокатализаторов (в частности, размеры и распределение частиц сокатализатора по поверхности), что, в свою очередь, может сказываться на активности конечных образцов.

Было установлено, что эффективность генерации водорода монотонно возрастает с ростом концентрации фотокатализатора в диапазоне от 0 до 1 г/л (рис. 44, б, д), что объясняется увеличением активной поверхности в системе. Максимальная активность, достигаемая в точке 1 г/л, составляет $\approx 93 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ ($\varphi \approx 31\%$) в случае обоих исследуемых фотокатализаторов и превышает наблюдаемую при стандартной загрузке образца 0.5 г/л не более чем в 1.1 раза. Однако при дальнейшем повышении концентрации

фотокатализаторов до 2 г/л их активность начинает медленно снижаться. Причиной этого может являться сильное возрастание светорассеяния концентрированной реакционной суспензией в ущерб поглощению, а также замедление диффузии реагентов и продуктов в жидкой фазе. Следует отметить, что описанный вид зависимости активности от концентрации фотокатализатора, согласно литературным данным, также наблюдался и в случае других фотокаталитических систем [57,58].

Исследование зависимости фотокаталитической активности от массовой доли Pt как сокатализатора показало, что выбранное в качестве стандартного значение последней 1% является оптимальным, обеспечивая наибольшую эффективность генерации водорода (рис. 44, в, е). Дальнейшее увеличение доли Pt сопровождается снижением фотокаталитической активности, что, по всей видимости, объясняется экранированием основного материала фотокатализатора её частицами, затрудняющим поглощение им света. Наличие максимума на подобных зависимостях ранее отмечалось в литературе и для других оксидных материалов, причём его положение определяется природой как фотокатализатора, так и сокатализатора [101,238,239].

3.2.2.4. Активность производных $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в 1% (мол.) водных растворах глюкозы и ксилозы

Фотокаталитическая генерация водорода из 1% (мол.) водных растворов глюкозы и ксилозы исследовалась на примере протонированного трёхслойного титаната HLT_3 , а также его этиламинного и этанольного производных $\text{HLT}_3 \times \text{EtNH}_2$ и $\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}$, продемонстрировавших после платинирования наибольшие величины активности в водном метаноле. При этом тестировались два подхода к модификации их поверхности наночастицами Pt как сокатализатора: непосредственное платинирование *in situ* в водном растворе углевода, а также предварительное платинирование в водном метаноле с последующим выделением конечного фотокатализатора и повторным диспергированием в требуемой реакционной среде.

Полученные кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода из водных растворов глюкозы и ксилозы (рис. 45) в целом сохраняют постоянный наклон на протяжении всего времени измерений, указывая на стабильное поддержание скорости целевой реакции, а после отключения источника излучения (темновая стадия) выходят на плато.

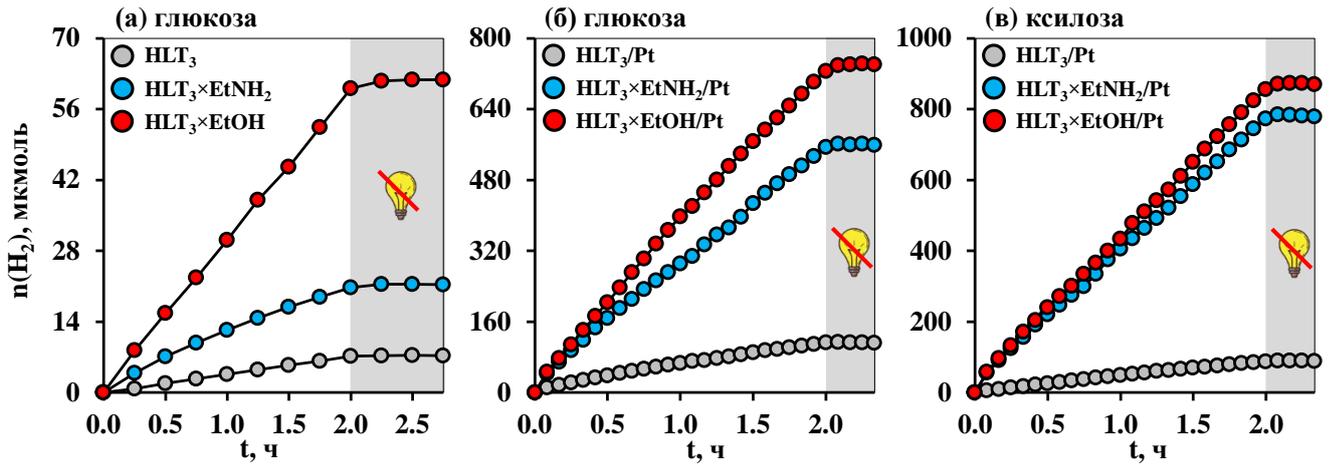


Рис. 45. Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода из 1% (мол.) водных растворов глюкозы и ксилозы в присутствии протонированной формы, этиламинного и этанольного производных титаната HLT_3

Было показано, что органическая модификация титаната HLT_3 приводит к существенному возрастанию эффективности генерации водорода из водных растворов углеводов, достигающему 9 раз (табл. 10). При этом, как и в водных растворах метанола, этанольное производное превосходит по фотокаталитической активности этиламинное, что более заметно в отсутствие сокатализатора. После модификации поверхности наночастицами Pt этанольный титанат демонстрирует в растворах глюкозы и ксилозы активность $14.3 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (5.95%) и $16.8 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (7.01%), соответственно, превосходя по квантовой эффективности процесса аналогично платинированный фотокатализатор-стандарт TiO_2 P25 Degussa приблизительно в 3 раза. В то же время следует отметить, что последний обладает в 10 раз большей удельной площадью поверхности ($\approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с органо-неорганическими производными титаната HLT_3 ($\approx 5 \text{ м}^2/\text{г}$), ввиду чего при нормировании активности на единицу поверхности производные будут превосходить TiO_2 по эффективности генерации водорода более чем на порядок. Таким образом, выборочные органо-неорганические производные титанатов могут служить эффективными фотокатализаторами генерации водорода не только из водного метанола, но и из растворов глюкозы и ксилозы, являющихся одними из ключевых компонентов растительной биомассы.

Табл. 10. Фотокаталитическая активность протонированной формы, этиламинного и этанольного производных титаната HLT_3 в реакциях выделения водорода из 1% (мол.) водных растворов глюкозы и ксилозы. Способ платинирования: /Pt – непосредственное в растворе углевода, /Pt(MeOH) – в растворе метанола с выделением и последующим диспергированием полученного фотокатализатора в требуемом растворе углевода

Раствор	Фотокатализатор	ω , мкмоль·ч ⁻¹	ω' , ммоль·ч ⁻¹ ·г ⁻¹	ϕ , %	k_{Pt}
1% (мол.) глюкоза	HLT_3	3.60	0.14	0.060	–
	HLT_3/Pt	60.5	2.42	1.01	17
	$\text{HLT}_3/\text{Pt}(\text{MeOH})$	110	4.4	1.83	31
	$\text{HLT}_3 \times \text{EtNH}_2$	9.56	0.38	0.16	–
	$\text{HLT}_3 \times \text{EtNH}_2/\text{Pt}$	270	10.8	4.50	28
	$\text{HLT}_3 \times \text{EtNH}_2/\text{Pt}(\text{MeOH})$	239	9.56	3.98	25
	$\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}$	29.8	1.19	0.50	–
	$\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}/\text{Pt}$	357	14.3	5.95	12
	$\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}/\text{Pt}(\text{MeOH})$	118	4.72	1.96	4.0
1% (мол.) ксилоза	HLT_3/Pt	47.7	1.91	0.79	–
	$\text{HLT}_3 \times \text{EtNH}_2/\text{Pt}$	376	15.0	6.27	–
	$\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}/\text{Pt}$	421	16.8	7.01	–

Также было установлено, что для протонированного титаната предпочтительно предварительное платинирование в водном растворе метанола, обеспечивающее в 1.8 раза большую активность конечного фотокатализатора по сравнению с достигаемой при непосредственном платинировании в растворе глюкозы (табл. 10). В то же время прямое платинирование в водном растворе глюкозы оказалось более эффективным применительно к органически модифицированным титанатам и, в особенности, этанольному производному, активность которого при этом оказалась в 3 раза выше, чем при предварительном восстановлении сокатализатора в среде водного метанола. Меньшая активность конечного фотокатализатора в последнем случае может указывать на необратимые изменения в составе его межслоевого пространства в ходе процедуры платинирования (в частности, частичную потерю интеркалированной воды при выделении и просушивании с неизбежным уменьшением межслоевого расстояния).

Соотношение фотокаталитической активности протонированной формы и органо-неорганических производных титаната HLT_3 в водных растворах метанола, глюкозы и ксилозы позволяет косвенно оценить степень участия межслоевого пространства в протекании соответствующих фотокаталитических реакций (рис. 46). В частности, эффективность генерации водорода из растворов трёх вышеупомянутых органических соединений в присутствии протонированного титаната различается незначительно, тогда как активность органо-неорганических производных при переходе от углеводов к

метанола возрастает в 5–7 раз. Последний экспериментальный факт указывает на то, что межслоевое пространство производных действительно функционирует как дополнительная реакционная зона в фотокаталитическом процессе, однако вклад данной зоны в общую активность при прочих равных условиях значительно зависит от стерических характеристик реагентов. В частности, относительно небольшие молекулы метанола могут легко проникать в межслоевое пространство и подвергаться там дегидрированию, в то время как доступ сравнительно крупных молекул углеводов в межслоевую зону затруднён, ввиду чего они, вероятно, претерпевают химические превращения главным образом на границах межслоевого пространства и внешней поверхности фотокатализатора. В пользу данной гипотезы также свидетельствует несколько большая активность органо-неорганических производных в растворе ксилозы, характеризующейся немного меньшим размером молекулы по сравнению с глюкозой. В то же время относительно узкое межслоевое пространство протонированного титаната, по всей видимости, практически не участвует в фотокаталитическом процессе, ввиду чего химические трансформации реагентов протекают преимущественно на внешней поверхности и размер последних в меньшей мере влияет на кинетику соответствующих реакций.

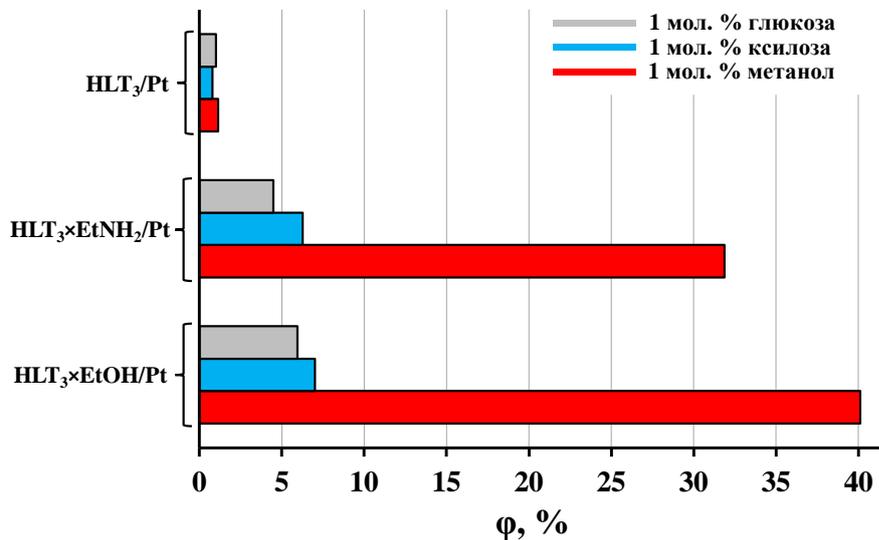


Рис. 46. Сравнение кажущейся квантовой эффективности фотокаталитического выделения водорода из 1% (мол.) водных растворов глюкозы, ксилозы и метанола в присутствии платинированных протонированной формы, этиламинного и этанольного производных титаната HLT₃

3.2.2.5. Активность производных $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в воде

Фотокаталитическая активность этиламинного и этанольного производных $\text{HLT}_3 \times \text{EtNH}_2$ и $\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}$ была также протестирована в реакции генерации водорода из чистой воды (рис. 47, табл. 11). Как видно из представленных данных, межслоевая органическая модификация привела к возрастанию скорости целевой реакции до 40 раз, а после платинирования поверхности была достигнута активность $3.59 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (1.50%) и $3.42 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (1.42%) в случае этиламинного и этанольного титанатов, соответственно. Значительное снижение эффективности генерации водорода при переходе от водных растворов органических соединений (биоспиртов, углеводов) к чистой воде является общей тенденцией для большинства гетерогенных фотокатализаторов ввиду кинетически заторможенной четырёхэлектронной полуреакции окислительного разложения воды, а также высокого перенапряжения при образовании двух газообразных продуктов [87].

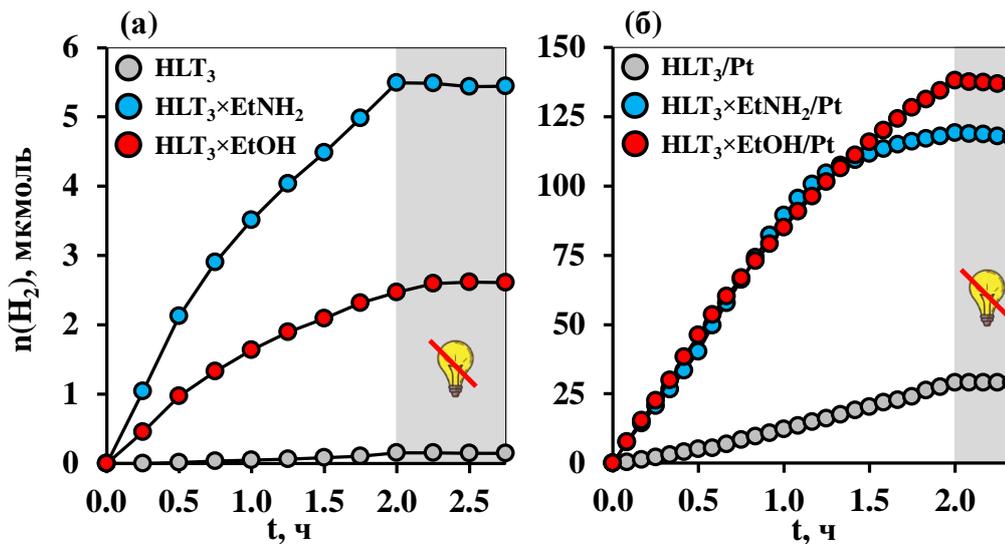


Рис. 47. Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода из воды в присутствии протонированной формы, этиламинного и этанольного производных титаната HLT_3

Табл. 11. Фотокаталитическая активность протонированной формы, этиламинного и этанольного производных титаната HLT_3 в реакции выделения водорода из воды

Фотокатализатор	ω , $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1}$	ω' , $\text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	ϕ , %	k_{Pt}
HLT_3	0.08	0.003	0.002	—
HLT_3/Pt	19.7	0.79	0.32	246
$\text{HLT}_3 \times \text{EtNH}_2$	3.28	0.13	0.055	—
$\text{HLT}_3 \times \text{EtNH}_2/\text{Pt}$	89.8	3.59	1.50	27
$\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}$	1.56	0.062	0.026	—
$\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}/\text{Pt}$	85.4	3.42	1.42	55

Однако в ходе фотокаталитических измерений было замечено, что активность этиламинного и этанольного производных в чистой воде несколько снижается со временем, чему соответствует заметное уменьшение наклона кинетических кривых (рис. 47), не наблюдавшееся для большинства исследованных органо-неорганических производных при работе в водных растворах метанола и углеводов. Данный факт может указывать на необратимые изменения в составе межслоевой реакционной зоны фотокатализаторов во время функционирования – в частности, окисление внедрённых органических модификаторов в условиях отсутствия в системе других легкоокисляемых компонентов (метанола или углеводов) с последующим сужением межслоевого пространства и, соответственно, понижением его доступности для молекул воды.

3.2.3. Устойчивость аминных и спиртовых производных в условиях фотокатализа

Устойчивость выборочных фотокатализаторов на основе органо-неорганических производных титанатов при генерации водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола изучалась в кинетическом и структурно-химическом аспектах. В первом случае предметом исследования выступала стабильность поддержания фотокаталитической активности во времени при длительном функционировании, а во втором – потенциальные трансформации межслоевого пространства в ходе фотокатализа.

Было показано, что количества выделяющегося водорода за время фотокаталитических экспериментов в присутствии наиболее активных органо-неорганических производных многократно превосходят его содержание в межслоевых органических модификаторах. Так, за 3 ч фотокаталитической реакции с участием платинированного этанольного титаната $\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}/\text{Pt}$ выделяется ≈ 9 ммоль водорода – количество, более чем на два порядка превосходящее то, которое могло бы гипотетически образоваться путём полного дегидрирования всех межслоевых этокси-групп фотокатализатора (0.0865 ммоль), причём скорость реакции остаётся практически неизменной. Соответственно, реакции выделения водорода в присутствии высокоактивных органо-неорганических производных титанатов действительно протекают каталитически, а водород генерируется из реакционного раствора.

В ходе фотокаталитических экспериментов увеличенной продолжительности было установлено, что скорость выделения водорода в присутствии наиболее активных аминного и спиртового производных $\text{HLT}_3 \times \text{EtNH}_2/\text{Pt}$ и $\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}/\text{Pt}$ сохраняются на

протяжении длительного времени (рис. 48) при условии поддержания относительно постоянной концентрации метанола в растворе. Аналогичные эксперименты были также проведены при участии коллег соискателя по научной группе с производным $\text{HLT}_3 \times \text{BuNH}_2/\text{Pt}$, активность которого со временем не только не понижалась, но и несколько увеличивалась, возможными причинами чего были дополнительная гидратация межслоевого пространства и понижение pH среды в ходе фотокатализа [232].

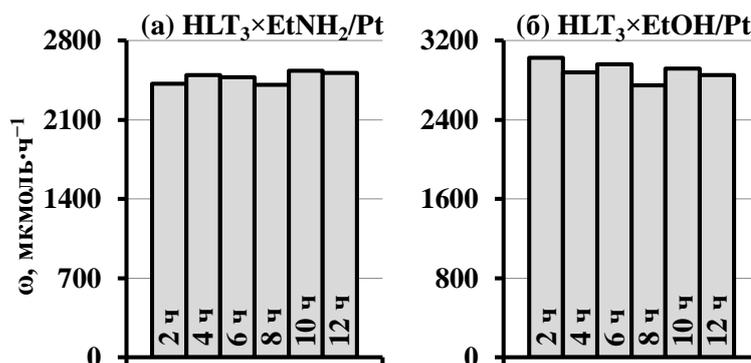


Рис. 48. Активность платинированных этиламинного и этанольного производных HLT_3 в 1% (мол.) водном растворе метанола в условиях длительного функционирования

Исследование структурно-химической устойчивости органически модифицированных фотокатализаторов проводилось на примере производных титанатов HLT и HLT_3 с крайними длинами цепи модификатора, а также демонстрирующих наибольшую активность после платинирования. Для этого указанные образцы выделялись после стандартных фотокаталитических экспериментов общей длительностью ≈ 2.5 ч путём вакуумного фильтрования, просушивались на воздухе и анализировались с применением ряда физико-химических методов. Рентгеновские дифрактограммы и спектры КР исследованных на предмет устойчивости образцов до и после фотокатализа представлены на рис. 49 и 50, межслоевые расстояния и количественные составы приведены в табл. 12. Было установлено, что состав и ширина межслоевого пространства большинства протестированных производных так или иначе изменяется в ходе фотокаталитической генерации водорода, несмотря на стабильно высокую фотокаталитическую активность на протяжении всего времени измерения. В частности, дифрактограммы органически модифицированных однослойных титанатов после фотокатализа отличаются от дифрактограмм исходных производных смещением рефлексов (00х) в область больших углов дифракции ($\text{HLT} \times \text{MeNH}_2$, $\text{HLT} \times \text{EtNH}_2$), их уширением ($\text{HLT} \times \text{OcNH}_2$, $\text{HLT} \times \text{DcOH}$) или появлением примесных фаз ($\text{HLT} \times \text{MeOH}$)

(рис. 49, а). Отмеченные структурные трансформации могут быть обусловлены частичной деградацией внедрённых органических компонентов, уменьшением степени упорядоченности слоистой структуры вдоль кристаллографической оси c и вторичной гидратацией межслоевой зоны, соответственно. При этом важно отметить, что дифрактограмма ни одного из конечных производных не совпадает с наблюдаемой в случае исходного протонированного титаната, что свидетельствует в пользу по крайней мере частичного сохранения межслоевых модификаторов.

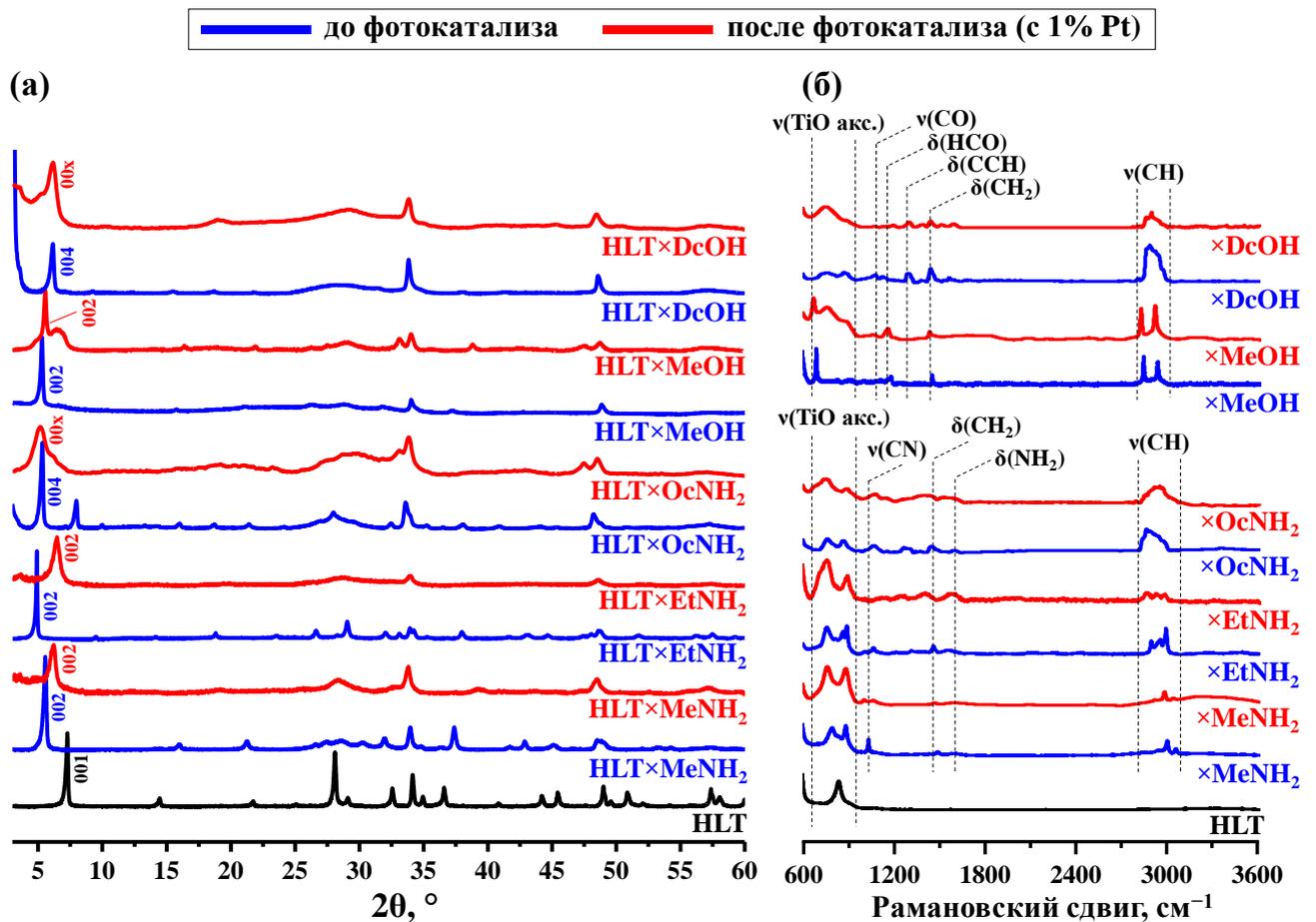


Рис. 49. Рентгеновские дифрактограммы (а) и спектры КР (б) выборочных аминных и спиртовых производных титаната HLT до и после стандартных фотокаталитических экспериментов в 1% (мол.) водном растворе метанола

Последний факт подтверждается спектрами КР конечных образцов (рис. 49, б), на которых наблюдаются колебательные полосы органических модификаторов в перовскитной матрице. При этом интенсивность соответствующих сигналов в спектрах соединений HLT×MeNH₂ и HLT×MeOH после фотокатализа изменяется незначительно, тогда как в случае производных HLT×EtNH₂, HLT×OcNH₂ и HLT×DcOH заметно снижается, что, по-видимому, связано с уменьшением содержания органического

компонента в указанных образцах. Представленные результаты рентгенодифракционного анализа и спектроскопии КР полностью согласуются с количественными составами межслоевого пространства конечных образцов, рассчитанными на основании данных элементного CHN-анализа и термогравиметрии (табл. 12). В частности, производные $\text{HLT} \times \text{MeNH}_2$ и $\text{HLT} \times \text{MeOH}$ в ходе фотокатализа сохраняют основную часть межслоевого органического модификатора, тогда как в случае остальных соединений ($\text{HLT} \times \text{EtNH}_2$, $\text{HLT} \times \text{OcNH}_2$ и $\text{HLT} \times \text{DcOH}$) его содержание уменьшается в среднем в 4 раза.

Органо-неорганические производные трёхслойного титаната HLT_3 , несмотря на беспрецедентно высокую и стабильную активность, претерпевают в ходе фотокатализа значительно более выраженные структурно-химические изменения межслоевой зоны, чем их однослойные аналоги. Так, рентгеновские дифрактограммы производных с короткоцепочечными модификаторами ($\text{HLT}_3 \times \text{MeNH}_2$, $\text{HLT}_3 \times \text{EtNH}_2$, $\text{HLT}_3 \times \text{MeOH}$, $\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}$) после фотокатализа оказываются близки дифрактограмме протонированного титаната HLT_3 (рис. 50, а), а величина межслоевого расстояния перечисленных образцов лишь на 0.2–0.7 Å превышает наблюдаемую в случае HLT_3 (табл. 12). Сильное сужение межслоевого пространства свидетельствует о том, что в ходе фотокатализа основная доля внедрённого органического модификатора с большой вероятностью покидает межслоевое пространство или разлагается в нём, ввиду чего конечные соединения оказываются структурно близки исходному протонированному титанату. Отмеченный факт подтверждается спектрами КР конечных образцов (рис. 50, б), на которых полосы колебаний органических компонентов практически не видны, а также рассчитанными по данным CHN-анализа и термогравиметрии количественными составами (табл. 12). Также было установлено, что межслоевые органические модификаторы вышеуказанных производных сохраняются в существенных количествах как минимум в течение первых 40–50 мин протекания фотокаталитической реакции, а после 12–24 ч межслоевое расстояние образцов по-прежнему остаётся несколько большим, чем в случае исходных протонированных титанатов. При этом в образцах сохраняется некоторое количество углерода, установить точную форму существования которого по имеющимся данным не представляется возможным. В то же время производные с длинноцепочечными модификаторами ($\text{HLT}_3 \times \text{OcNH}_2$, $\text{HLT}_3 \times \text{DcOH}$) демонстрируют более высокую химическую устойчивость в условиях фотокатализа, хотя

и не сохраняют в полной мере исходный межслоевой состав. Их рентгеновские дифрактограммы, снятые после фотокатализа (рис. 50, а), отличаются уширением рефлексов (00х) и не позволяют однозначно определить величину межслоевого расстояния. Если предположить, что исходные рефлексы производных (001) сохраняются, однако выходят за пределы рабочего диапазона дифрактометра ($2\theta < 3^\circ$), то по положению наблюдаемых рефлексов (002) можно рассчитать $d \approx 29 \text{ \AA}$ для $\text{HLT}_3 \times \text{OcNH}_2$ и $d \approx 31 \text{ \AA}$ для $\text{HLT}_3 \times \text{DcOH}$, соответственно. На спектрах КР указанных образцов наблюдаются полосы, отвечающие органическим модификаторам, однако их интенсивность приблизительно вдвое ниже, чем в случае исходных производных (рис. 50, б). Данный факт согласуется с рассчитанными количественными составами образцов (табл. 12), согласно которым последние в ходе фотокатализа сохраняют лишь половину от исходного количества межслоевых органических компонентов.

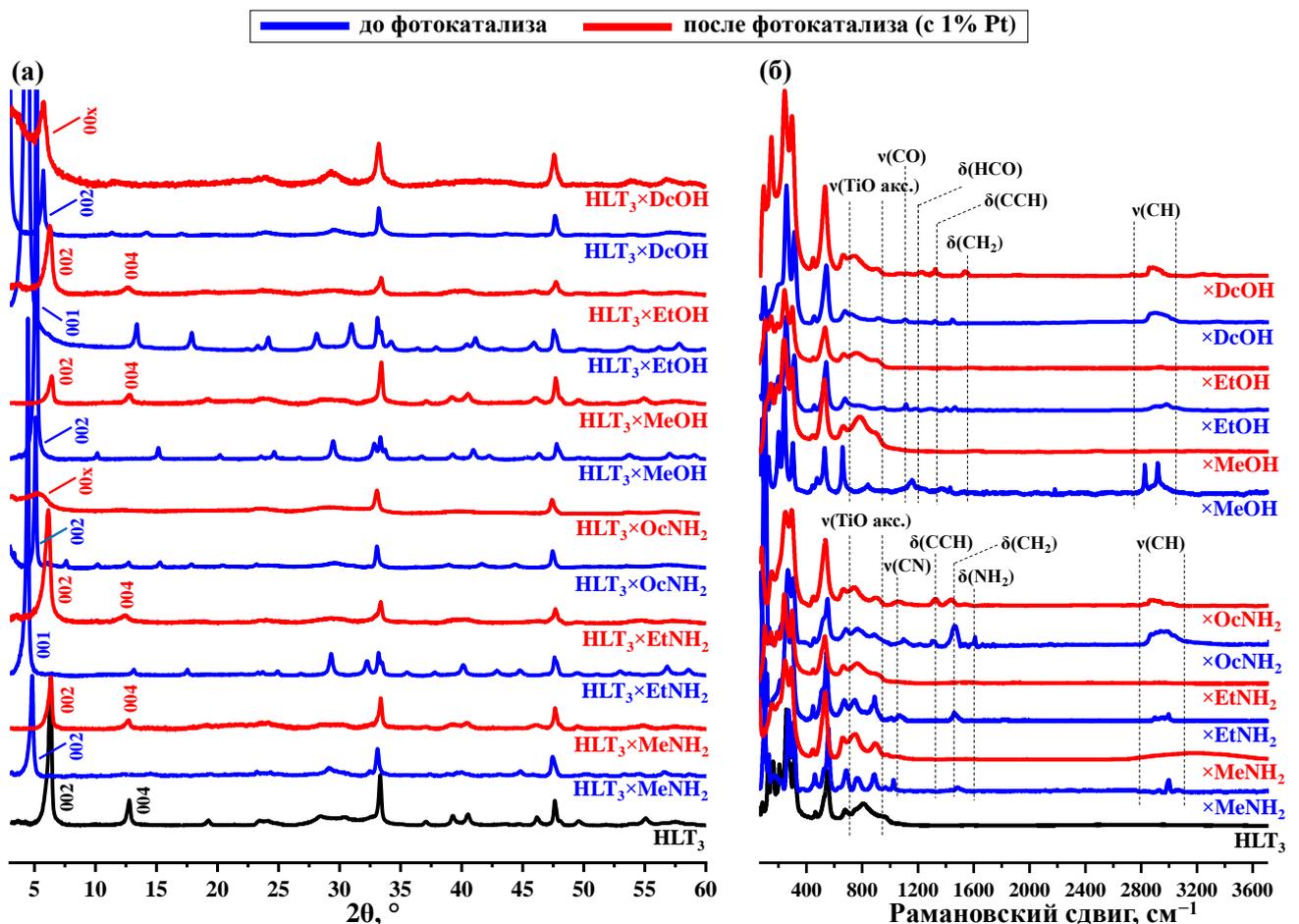


Рис. 50. Рентгеновские дифрактограммы (а) и спектры КР (б) выборочных аминных и спиртовых производных титаната HLT_3 до и после стандартных фотокаталитических экспериментов в 1% (мол.) водном растворе метанола

Табл. 12. Межслоевые расстояния d , количества органического модификатора x и интеркалированной воды y на формульную единицу для выборочных аминных и спиртовых производных титанатов HLT и HLT₃ до и после стандартных фотокаталитических экспериментов в 1% (мол.) водном растворе метанола

Образец		$d, \text{Å}$	x	y	Образец		$d, \text{Å}$	x	y
HLT		12.2	–	0.10	HLT ₃		13.6	–	0.20
HLT×MeNH ₂	до	16.7	0.35	0.45	HLT ₃ ×MeNH ₂	до	18.4	0.70	0.30
	после	14.4	0.30	0.20		после	13.9	0.15	0.25
HLT×EtNH ₂	до	18.9	0.35	0.50	HLT ₃ ×EtNH ₂	до	20.2	0.70	0.35
	после	13.6	0.10	0.60		после	14.3	0.25	0.45
HLT×OcNH ₂	до	33.2	0.45	0.40	HLT ₃ ×OcNH ₂	до	34.2	0.80	0.10
	после	–	0.10	0.25		после	–	0.40	0.15
HLT×MeOH	до	16.2	0.70	0.45	HLT ₃ ×MeOH	до	17.6	1.30	0.20
	после	15.4	0.50	0.35		после	13.8	0.05	0.10
HLT×DcOH	до	28.4	0.35	0.05	HLT ₃ ×EtOH	до	19.8	0.85	0.40
	после	–	0.10	0.20		после	13.9	0.15	0.35
					HLT ₃ ×DcOH	до	31.3	0.65	0.05
						после	–	0.30	0.10

На изображениях СЭМ органо-неорганических производных, выделенных после фотокатализа (рис. 51), отчётливо видны светлые точки – наночастицы платинового сокатализатора размером 5–7 нм. Кроме того, в случае показанного *n*-октиламинного производного наблюдается частичное расслоение кристаллов, возникшее, вероятно, во время выхода органического модификатора из межслоевого пространства. Указанная особенность морфологии образца согласуется с выраженным уширением рефлексов (00 x) на его дифрактограмме (рис. 50, а), связанным с уменьшением упорядоченности в укладке перовскитных слоёв. Более того, по рис. 51, г хорошо видно наличие наночастиц Pt на краях областей расслоения кристалла. Данный факт наводит на мысль о возможном восстановлении сокатализатора не только на внешней поверхности, но и в межслоевой зоне, однако соответствующий вопрос требует специального изучения.

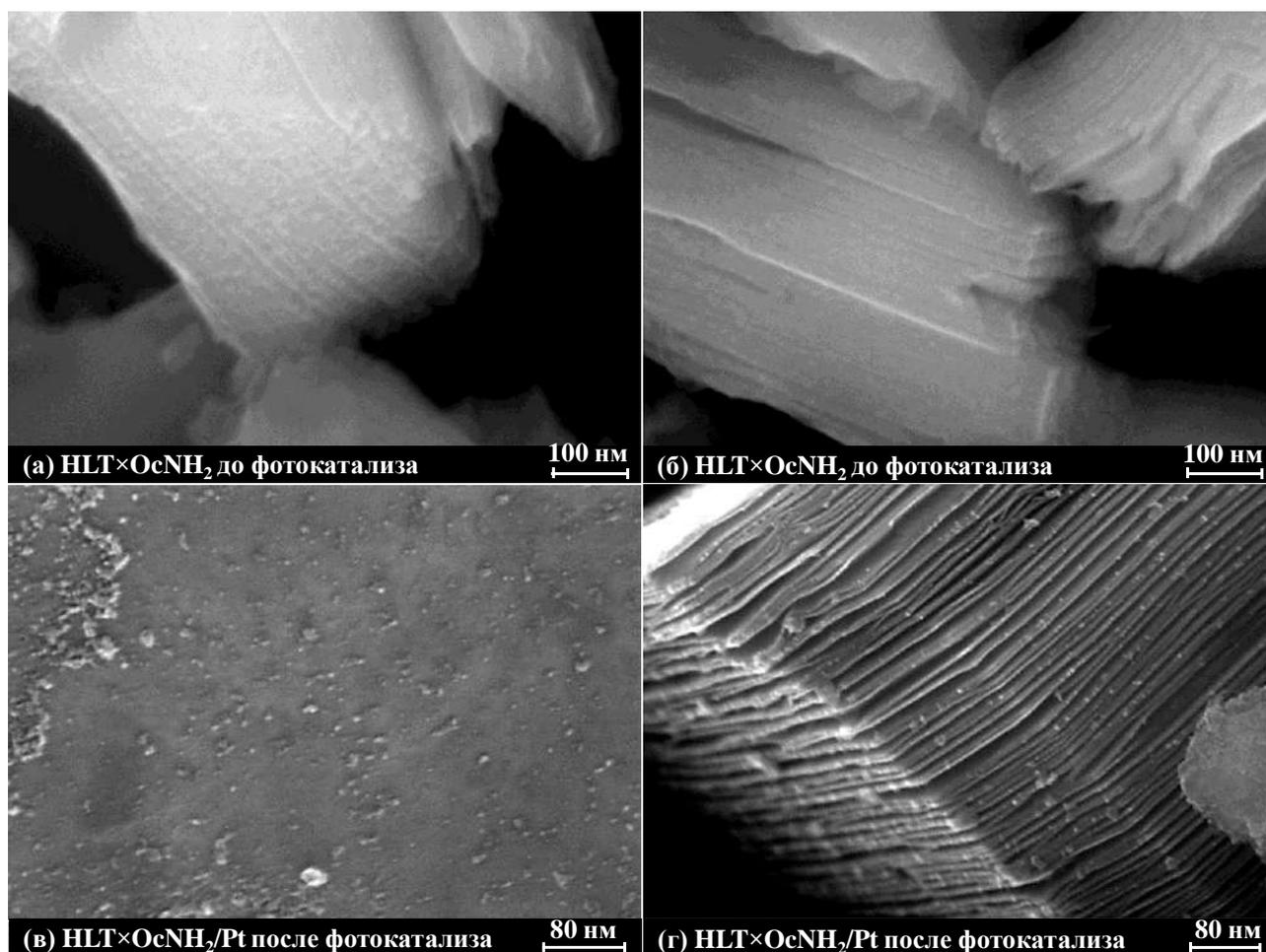


Рис. 51. Изображения СЭМ *n*-октиламинного производного титаната HLT до (а, б) и после (в, г) стандартного фотокаталитического эксперимента в 1% (мол.) водном растворе метанола

3.2.4. Устойчивость и состав реакционных суспензий аминных и спиртовых производных

Фактическая объёмная концентрация фотокатализаторов в реакционных суспензиях, характеризующая диспергируемость образцов и устойчивость суспензий к осаждению, контролировалась спектрофотометрически в начале (c_1) и конце (c_2) каждого фотокаталитического эксперимента (рис. 52). Было установлено, что исходные титанаты уступают по устойчивости относительно осаждения на стенках ячейки большинству органически модифицированных образцов, что может быть связано с большим размером частиц протонированных соединений. В то же время диспергируемость производных значительно зависит от межслоевого органического компонента. Так, модифицированные короткоцепочечными органическими соединениями титанаты ($R = Me, Et, Pr, Bu$) легко образуют суспензии в водном метаноле, в то время как производные с длинноцепочечными модификаторами ($R = Hx, Oc, Dc$) диспергируются с

трудом, формируя плёнки на поверхности суспензии и стенках сосуда ввиду низкой сольватируемости малополярных органических компонентов. Данная закономерность подтверждается зависимостями фактической объёмной концентрации фотокатализаторов в реакционных суспензиях от межслоевого модификатора (Рис. 52), максимумы которых приходятся на образцы с хорошо сольватируемыми органическими компонентами, имеющими небольшую длину углеводородной цепи. При этом наибольшие величины фотокаталитической активности в сериях аминных и спиртовых производных титанатов во многих случаях также демонстрируют соединения с относительно короткоцепочечными модификаторами, ввиду чего повышенная диспергируемость и, соответственно, фактическая объёмная концентрация данных образцов может быть одним из факторов, обуславливающих их высокую активность.

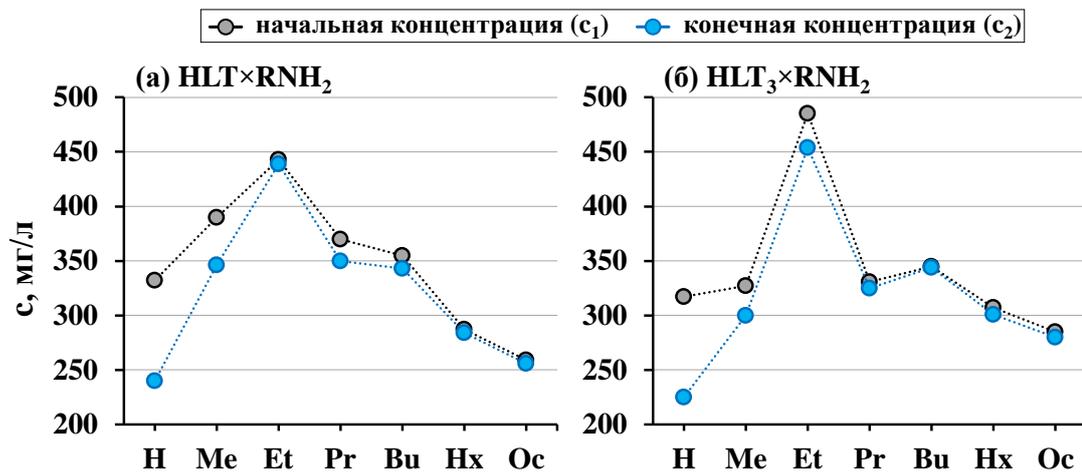


Рис. 52. Фактическая концентрация аминных производных титанатов HLT (а) и HLT₃ (б) в реакционных суспензиях в начале и конце фотокаталитических экспериментов в 1% (мол.) водном растворе метанола

При исследовании фотокаталитических свойств аминных и спиртовых производных был отдельно рассмотрен вопрос о возможности их частичного расщепления на нанослои в ходе приготовления реакционных суспензий и непосредственного проведения фотокаталитических реакций, которое могло бы объяснять высокую активность соответствующих соединений. Концентрация нанослоёв и иных мелкодисперсных фракций титанатов (c₃) оценивалась по данным спектрофотометрического анализа растворов, полученных после осаждения относительно крупных частиц путём центрифугирования суспензий. Было установлено, что сколь-либо заметные концентрации нанослоёв присутствовали лишь в суспензиях аминопроизводных HNT×EtNH₂ (c₃ ≈ 7 мг/л) и HNT×PrNH₂ (c₃ ≈ 5 мг/л), которые не

являются лидерами по фотокаталитической активности среди исследованных соединений. Таким образом, количественное расщепление большинства органо-неорганических производных на нанослои при проведении фотокаталитических исследований не происходит, и данный фактор, соответственно, не объясняет многократное возрастание активности при органической модификации.

Было установлено, что величина pH среды исходных реакционных суспензий различна и определяется природой фотокатализатора. Так, суспензии протонированных титанатов и спиртовых производных являются слабокислыми ($\text{pH} \approx 5\text{--}6$), а аминопроизводных – слабощелочными ($\text{pH} \approx 7.5\text{--}9$). Ранее авторами работы [61] было выяснено, что фотокаталитическая активность диоксида титана TiO_2 в реакциях выделения водорода из водных растворов спиртов достигает максимальных значений в области $\text{pH} \approx 8\text{--}9$. С учётом этого можно было бы ожидать повышенную активность аминопроизводных титанатов по сравнению со спиртовыми производными ввиду создания первыми оптимального pH среды. Однако массив полученных данных указывает на то, что аминные производные не демонстрируют явного преимущества в фотокаталитической активности перед спиртовыми, причём именно представители последних являются наиболее активными образцами среди однослойных и трёхслойных титанатов ($\text{HLT} \times \text{MeOH}/\text{Pt}$, $\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}/\text{Pt}$). Более того, при участии коллег соискателя было показано, что фотокаталитическая активность *n*-бутиламинного производного $\text{HLT}_3 \times \text{BuNH}_2/\text{Pt}$, в отличие от активности TiO_2 , возрастает с понижением pH [232].

Сопоставление значений водородного показателя в начале (pH_1) и конце (pH_2) фотокаталитических экспериментов показало, что генерация водорода из водных растворов метанола и углеводов в присутствии высокоактивных аминных и спиртовых производных сопровождается заметным подкислением среды до $\text{pH} \approx 3\text{--}3.5$ уже за первые часы протекания реакции. Отмеченный факт может свидетельствовать о частичном окислении метанола до муравьиной кислоты, а углеводов – до соответствующих альдоновых и альдаровых кислот. Для рассмотрения данного вопроса на примере водного метанола были зарегистрированы спектры КР реакционных растворов после фотокаталитических экспериментов различной длительности, проведённых с *n*-бутиламинным титанатом $\text{HLT}_3 \times \text{BuNH}_2/\text{Pt}$ (рис. 53). Легко видеть, что в ходе фотокаталитической реакции происходит уменьшение интенсивности полос,

отвечающих колебаниям связей в молекулах спирта (в частности, С–О при $\approx 1015 \text{ см}^{-1}$), ввиду понижения его концентрации в растворе. В то же время на спектрах появляются новые сигналы, соответствующие, по-видимому, деформационным колебаниям фрагментов О–С–О ($\approx 700 \text{ см}^{-1}$) и Н–С–О ($\approx 1400 \text{ см}^{-1}$) в муравьиной кислоте, а также новая уширенная полоса при $1695\text{--}1720 \text{ см}^{-1}$, отвечающая, вероятно, валентным колебаниям связей С=О. Кроме того, на спектрах появляется отчётливый пик при $\approx 905 \text{ см}^{-1}$, который не может быть отнесён к кислоте. Обращение к справочным данным позволило установить, что наблюдаемые при ≈ 905 и $\approx 1710 \text{ см}^{-1}$ сигналы совпадают с наиболее интенсивными полосами в спектре метилформиата (валентные колебания С–О и С=О в сложноэфирной группе, соответственно). При этом деформационное колебание Н–С–О ($\approx 1400 \text{ см}^{-1}$) активно в спектрах как метилформиата, так и муравьиной кислоты, тогда как О–С–О ($\approx 700 \text{ см}^{-1}$) должно отчётливо наблюдаться только в случае последней.

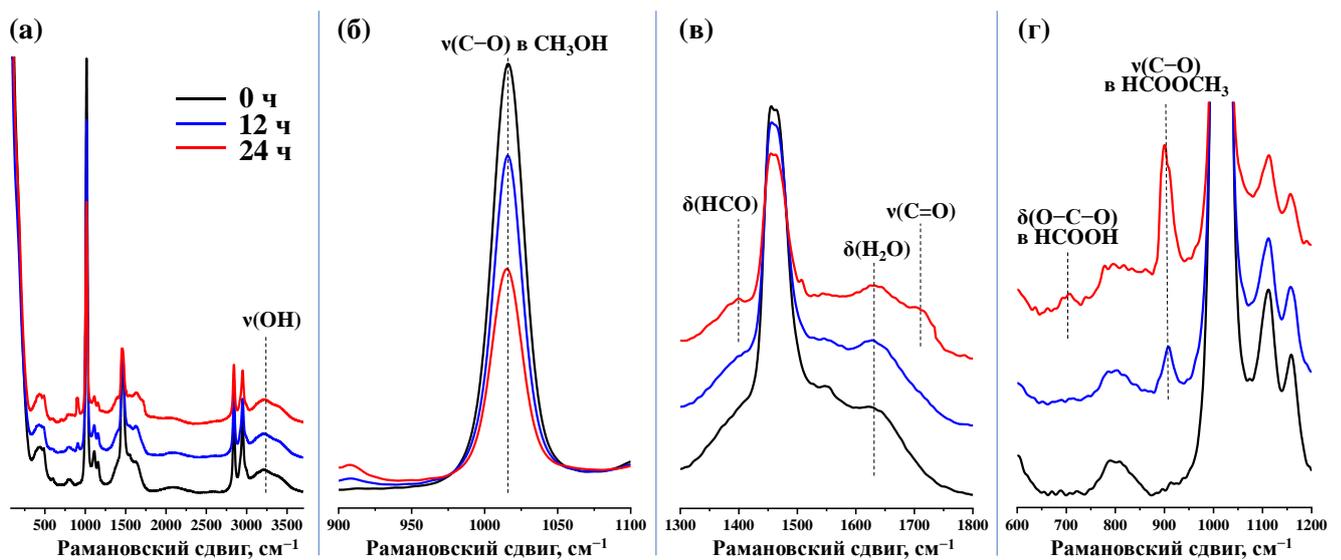


Рис. 53. Спектры КР фильтрованных 5% (мол.) водных растворов метанола до и после фотокаталитических экспериментов различной длительности с платинированным *n*-бутиламинным производным титаната HLT_3

На основании представленных данных можно предположить, что муравьиная кислота, образующаяся в ходе окисления метанола, взаимодействует с избытком последнего в условиях фотокаталитического эксперимента, образуя метилформиат. Между тем колебательные полосы как кислоты, так и сложного эфира остаются относительно малоинтенсивными даже после израсходования почти половины метанола в растворе, что косвенно указывает на наличие других каналов конверсии спирта, которые неочевидны из спектров КР (например, полное окисление до диоксида углерода и воды с

выделением первого из раствора). Однако данные вопросы требуют более детального изучения.

3.2.5. Факторы, определяющие фотокаталитическую активность органо-неорганических производных

Как было показано выше, органическая модификация межслоевого пространства рассматриваемых титанатов позволила создать новые высокоэффективные фотокаталитические материалы для процессов получения водорода из водно-органических растворов, многократно превосходящие по активности исходные титанаты и фотокатализатор-стандарт TiO_2 P25 Degussa. При этом полученные соединения интересны не только с прикладной, но и с фундаментальной точки зрения, поскольку их физико-химическое поведение крайне необычно как для гетерогенного фотокатализа в частности, так и для катализа как области химической науки в целом. Одним из общих требований к любым катализаторам является их устойчивость в условиях функционирования, поскольку необратимые изменения в структуре и составе катализатора обычно сопровождаются неизбежным ухудшением его каталитической активности и других функциональных свойств. Однако в случае полученных в рамках настоящей работы органо-неорганических производных титанатов данное правило формально нарушается: наиболее перспективные из них сохраняют стабильно высокую активность, несмотря на частичную или, в отдельных случаях, даже почти полную деградацию межслоевых органических модификаторов, а водород генерируется из реакционного раствора действительно каталитически. Иными словами, несмотря на химическую неустойчивость (необратимые изменения в составе межслоевого пространства), данные материалы устойчивы в кинетическом аспекте (поддержание активности). При этом межслоевые органические модификаторы наименее устойчивых с химической точки зрения образцов сохраняются в существенном количестве как минимум в течение первых 40–50 мин протекания фотокаталитической реакции, а по истечении данного времени заметного снижения активности не происходит. Соответственно, на начальных стадиях фотокаталитического измерения наблюдаемая активность отвечает органически модифицированному образцу, а на поздних – продукту его *in situ* трансформаций, происходящих непосредственно во время фотокатализа, причём численно данные активности практически совпадают. В то же время конкретный

вид внедрённого органического компонента влияет на формирование конечного фотокатализатора в процессе функционирования, поскольку фотокаталитическая активность различных производных неодинакова. В целом наибольшие активности исследуемых титанатов были достигнуты после их модификации относительно короткоцепочечными компонентами (этиламин, этокси-группы), однако данная закономерность требует проверки на более широком круге объектов.

По всей видимости, ключевая причина высокой фотокаталитической активности органо-неорганических производных по сравнению с исходными немодифицированными титанатами состоит в повышении доступности их межслоевой реакционной зоны для молекул реагентов за счёт расширения последней внедрёнными модификаторами. Иными словами, амины и алкоксильные группы спиртов значительно раздвигают соседние перовскитные блоки и тем самым обеспечивают возможность диффузии участников реакции к межслоевым активным центрам, которые в случае исходных титанатов остаются практически не вовлечёнными в фотокаталитический процесс (рис. 54, а). При этом эффективность подвода реагентов в межслоевую область в значительной мере определяется стерическим фактором: в частности, относительно небольшие молекулы метанола легче диффундируют к межслоевым реакционным центрам, чем сравнительно крупные молекулы углеводов, что может выступать одним из ключевых факторов, определяющих большую активность образцов в растворах метанола. Судя по всему, несмотря на частичную или даже почти полную деградацию органических модификаторов, межслоевое пространство остаётся в достаточной мере расширенным и продолжает полноценно функционировать как дополнительная реакционная зона по крайней мере до тех пор, пока фотокатализатор находится в реакционной среде, что и объясняет стабильно высокую скорость целевой реакции. Кроме того, расширенное межслоевое пространство органо-неорганических производных потенциально способно служить местом восстановления наночастиц Pt наряду с внешней поверхностью (рис. 54, б), тем самым объясняя повышенную активность платинированных органически модифицированных образцов за счёт особых свойств межслоевых центров выделения водорода. На данную возможность указывает наличие наночастиц сокатализатора непосредственно на границе областей расслоения кристаллов (рис. 51), однако соответствующий вопрос требует отдельного подробного изучения.

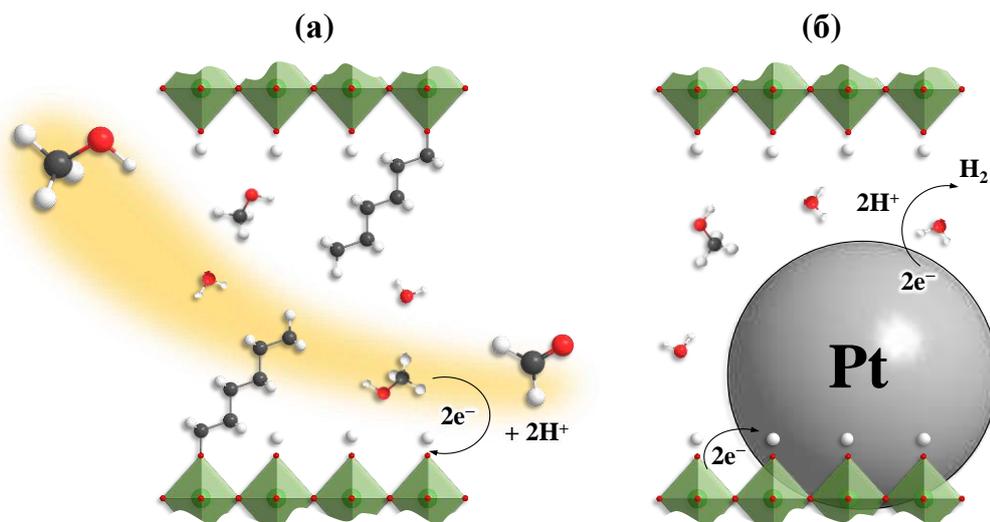


Рис. 54. Иллюстрация возможных факторов, объясняющих фотокаталитические свойства органо-неорганических производных: повышение доступности межслоевой реакционной зоны для реагентов (а) и восстановление наночастиц сокатализатора в данной зоне (б)

Повышение эффективности генерации водорода при органической модификации титанатов также может быть отчасти связано с некоторым увеличением среднего времени жизни фотогенерированных носителей заряда, удельной площади внешней поверхности, диспергируемости в водно-органических средах и устойчивости реакционных суспензий к осаждению. Однако масштаб изменения перечисленных свойств образцов несопоставим с кратностью возрастания их фотокаталитической активности, ввиду чего данные изменения, скорее всего, оказывают лишь второстепенное влияние на неё.

3.2.6. Сравнение органо-неорганических производных титанатов с производными ниобатов $\text{NaNb}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$)

При непосредственном участии соискателя также были получены и исследованы серии аминных и спиртовых производных трёхслойных ниобатов Диона-Якобсона $\text{HNa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (HCN_3) и $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (HSN_3) [240–242].

Было показано, что органическая модификация ниобатов, как и титанатов, приводит к существенному увеличению их межслоевого расстояния от 16 до 35 Å, пропорциональному длине внедряемых модификаторов. При этом оптическая ширина запрещённой зоны лежит в диапазоне 3.45–3.62 эВ для производных HCN_3 и 3.27–3.34 эВ для производных HSN_3 , ввиду чего областью функционирования соответствующих соединений как фотокатализаторов является средний и ближний ультрафиолет. Удельная площадь поверхности исходных протонированных ниобатов составляет 4–5 м²/г и

заметное её возрастание имеет место лишь при образовании *n*-гексанольных и *n*-деканольных производных, в случае которых её величина достигает 10–11 м²/г.

Фотокаталитическая активность протонированных форм ниобата HCN₃, титаната HLT₃ и наиболее высокоактивных их органо-неорганических производных в платинированном состоянии представлена на рис. 55. Ключевое отличие исходных протонированных ниобатов HCN₃ и HSN₃ от рассмотренных в настоящей работе протонированных титанатов состоит в высокой гидратируемости их межслоевого пространства, что, по-видимому, объясняет значительно более высокую фотокаталитическую активность первых. Так, ниобат HCN₃ образует высокогидратированные формы, содержащие до 1.5 молекул воды на формульную единицу, а при нахождении в водной среде фактическая степень его гидратации может быть ещё более высокой. В то же время титанаты HLT (HNT) и HLT₃ (HNT₃) содержат в межслоевом пространстве не более 0.1–0.2 единиц воды и практически не подвергаются вторичной гидратации. При этом фотокаталитическая активность HCN₃/Pt в 1% (мол.) водных растворах метанола, глюкозы и ксилозы превосходит проявляемую HLT₃/Pt приблизительно в 6, 1.5 и 1.8 раза, соответственно (рис. 55). В то же время в реакции выделения водорода из чистой воды HLT₃/Pt демонстрирует в 1.7 раза большую эффективность, чем HCN₃/Pt.

Большинство органо-неорганических производных ниобата HCN₃ заметно превосходит по фотокаталитической активности исходную протонированную форму ($\varphi = 7.80\%$ с Pt), однако ввиду сравнительно высокой активности последней указанное различие выражено слабее, чем в случае титанатов. Среди платинированных аминопроизводных наибольшую активность в 1% (мол.) водном растворе метанола проявляет *n*-бутиламинный образец HCN₃×BuNH₂/Pt ($\varphi = 14.2\%$), а среди спиртовых – этанольный HCN₃×EtOH/Pt ($\varphi = 20.6\%$). При использовании органо-неорганических производных титаната HLT₃×EtNH₂/Pt и HLT₃×EtOH/Pt в тех же условиях достигается вдвое большая кажущаяся квантовая эффективность $\varphi = 31.9\%$ и 40.1% , соответственно, что делает их существенно более перспективными фотокаталитическими материалами для переработки водно-метанольных смесей с получением водородного топлива. При этом в сериях органически модифицированных ниобатов, как и в сериях титанатов, в целом имеет место положительная корреляция активности с количеством

интеркалированной воды, что свидетельствует об участии последней в фотокаталитическом процессе наряду с метанолом. В то же время органически модифицированные ниобаты имеют некоторое преимущество перед титанатами в реакциях выделения водорода из 1% (мол.) водных растворов углеводов: в присутствии наиболее активного производного $\text{HCN}_3 \times \text{BuNH}_2/\text{Pt}$ достигается квантовая эффективность $\varphi = 7.45\%$ и 8.89% в глюкозе и ксилозе, соответственно, тогда как наиболее активный титанат $\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}/\text{Pt}$ демонстрирует в тех же условиях $\varphi = 6.05\%$ и 7.13% (рис. 55).

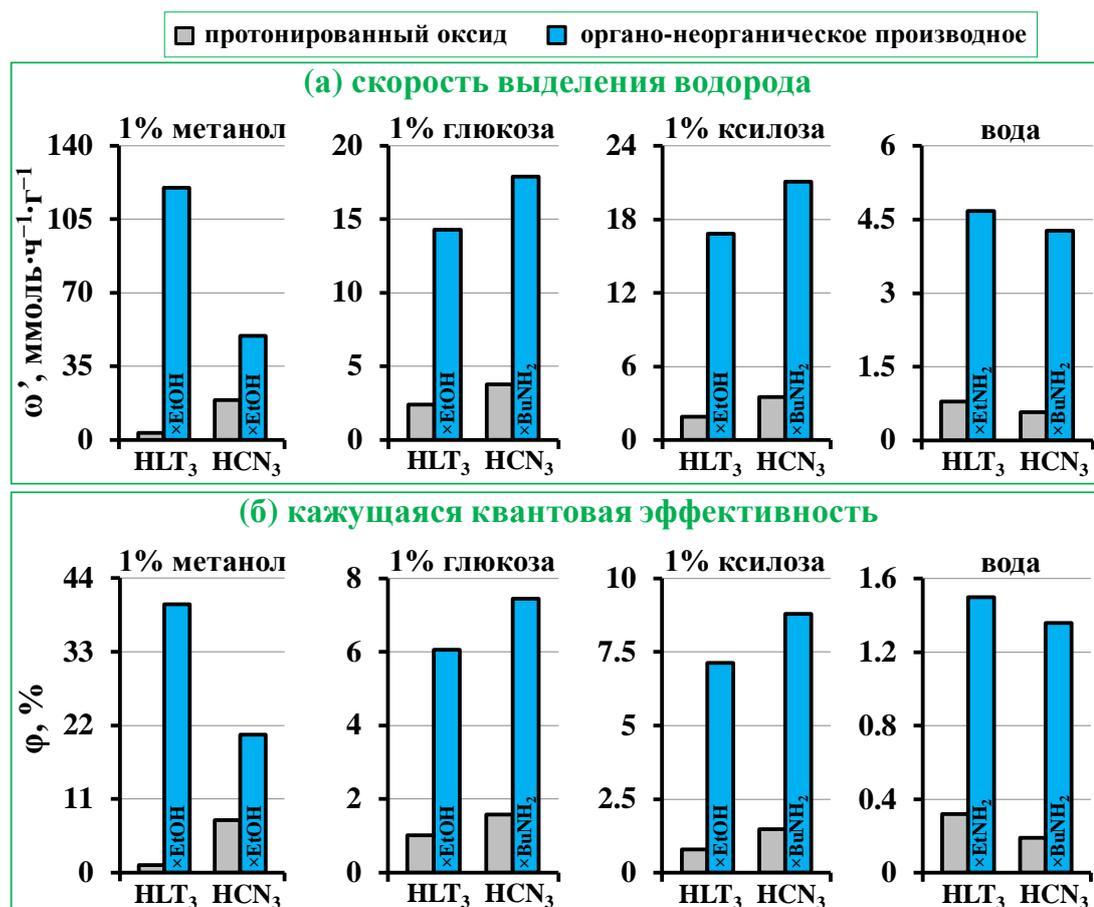


Рис. 55. Сравнение фотокаталитической активности платинированных протонированных форм и органически модифицированных производных титаната HLT_3 и ниобата HCN_3 в реакциях выделения водорода

При генерации водорода из чистой воды наиболее активные органически модифицированные титанаты превосходят по эффективности органически модифицированные ниобаты приблизительно в 1.1 раза (рис. 55), однако в случае тех и других наблюдается постепенное снижение активности со временем.

Анализ выборочных платинированных органически модифицированных производных ниобата HCN_3 после стандартных фотокаталитических экспериментов в водном метаноле показал, что, как и в случае титанатов, в ходе фотокатализа происходит частичная

($\text{HCN}_3 \times \text{MeNH}_2$, $\text{HCN}_3 \times \text{OcNH}_2$, $\text{HCN}_3 \times \text{MeOH}$, $\text{HCN}_3 \times \text{DcOH}$) или почти полная ($\text{HCN}_3 \times \text{BuNH}_2$, $\text{HCN}_3 \times \text{EtOH}$) деградация межслоевых органических модификаторов, которая практически не сказывается эффективности функционирования наиболее активных образцов.

Подытоживая вышесказанное, можно заключить, что органическая модификация межслоевого пространства как рассмотренных титанатов Раддлесдена-Поппера, так и ниобатов Диона-Якобсона является действенным подходом к созданию новых эффективных фотокатализаторов для процессов получения водорода. При этом наибольшие активности в присутствии платинового сокатализатора проявляются материалами с относительно короткоцепочечными межслоевыми модификаторами (этиламин, *n*-бутиламин, этокси-группы). Материалы на основе трёхслойного титаната HfT_3 представляются более перспективными для фотокаталитической переработки водно-метанольных растворов, а на основе трёхслойного ниобата HCN_3 – растворов углеводов. В то же время наиболее активные производные HfT_3 и HCN_3 , несмотря на деградацию внедрённых модификаторов в условиях фотокатализа, стабильно сохраняют высокую эффективность генерации водорода из водного метанола.

3.3. Производные титанатов с ароматическими модификаторами как фотокатализаторы генерации водорода

Помимо рассмотренных аминных и спиртовых производных на основе трёхслойного титаната HfT_3 была получена и исследована серия гибридных органо-неорганических фотокатализаторов с ковалентно связываемыми ароматическими модификаторами. В качестве последних были выбраны одно-, двух- и трёхатомные фенолы (непосредственно сам фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол), производные фенола (салициловая кислота, 2-аллилфенол, 4-фенилфенол), а также полициклические ароматические гидроксисоединения (2-нафтол, 8-оксихинолин, ализарин) (рис. 56).

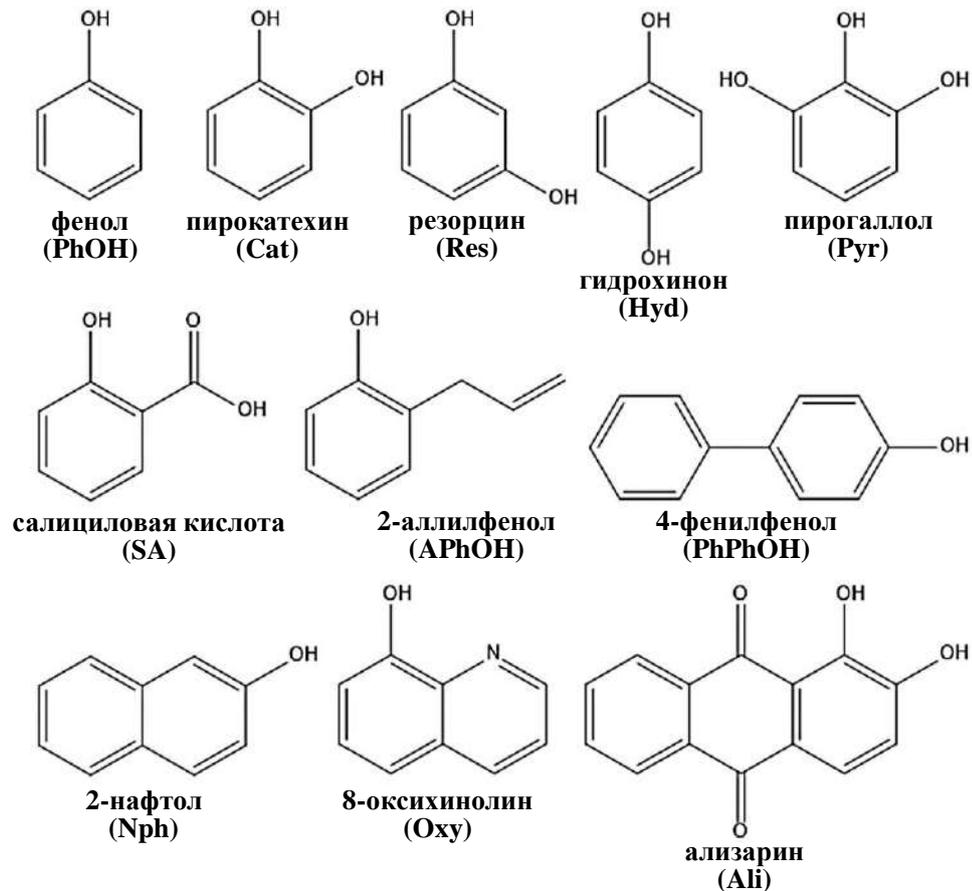


Рис. 56. Ароматические соединения, использовавшиеся для модификации межслоевого пространства титаната HLT_3

3.3.1. Характеризация производных с ароматическими модификаторами

3.3.1.1. Структура и состав производных с ароматическими модификаторами

Исследование производных титаната HLT_3 с ароматическими модификаторами методом рентгенодифракционного анализа показало, что полученные соединения не содержат значительных количеств примесных кристаллических фаз и характеризуются существенно расширенным межслоевым пространством по сравнению с исходным протонированным титанатом при сохранении параметра решётки a (рис. 57, табл. 13). Величина межслоевого расстояния большинства полученных образцов лежит в диапазоне 24–27 Å. Исключением является 4-фенилфенольное производное, большая ширина межслоевого пространства которого ($d = 31$ Å) обуславливается наличием крупного заместителя в пара-положении графтированного ароматического кольца.

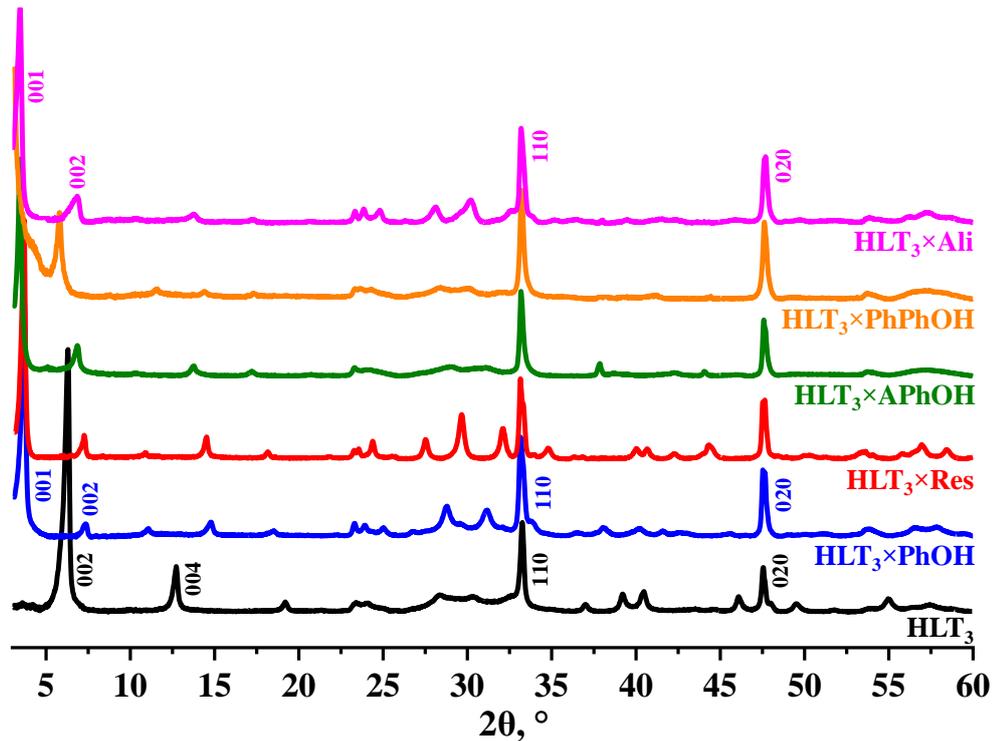


Рис. 57. Рентгеновские дифрактограммы протонированного титаната HLT_3 и его выборочных производных с ароматическими модификаторами

Табл. 13. Характеризация протонированного титаната HLT_3 и его выборочных производных с ароматическими модификаторами: параметры решётки в тетрагональной сингонии a , c , межслоевые расстояния d , количественные составы в виде $\text{H}_{2-x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10-x} \cdot x\text{RO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Образец	Структура			Состав	
	a , Å	c , Å	d , Å	x	y
HLT_3	3.79	27.2	13.6	–	0.20
$\text{HLT}_3 \times \text{PhOH}$	3.83	24.3	24.3	0.70	0.25
$\text{HLT}_3 \times \text{Cat}$	3.84	24.4	24.4	0.85	0.40
$\text{HLT}_3 \times \text{Res}$	3.84	24.7	24.7	0.95	0.50
$\text{HLT}_3 \times \text{Hyd}$	3.83	25.3	25.3	0.85	0.30
$\text{HLT}_3 \times \text{Pyr}$	3.83	25.3	25.3	0.80	0.45
$\text{HLT}_3 \times \text{SA}$	3.83	26.3	26.3	0.95	0.30
$\text{HLT}_3 \times \text{APhOH}$	3.83	26.1	26.1	0.60	0.85
$\text{HLT}_3 \times \text{PhPhOH}$	3.83	31.0	31.0	0.80	0.25
$\text{HLT}_3 \times \text{Nph}$	3.83	26.5	26.5	0.90	0.60
$\text{HLT}_3 \times \text{Oxy}$	3.83	25.1	25.1	0.55	0.35
$\text{HLT}_3 \times \text{Ali}$	3.82	25.8	25.8	0.55	0.15

Факт образования производных с ароматическими модификаторами подтверждается появлением на спектрах КР образцов (рис. 58, а) полос, отвечающих деформационным колебаниям ароматического кольца ($1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), и валентным колебаниям связей С–С ($1440\text{--}1590\text{ см}^{-1}$) и С–Н ($3010\text{--}3070\text{ см}^{-1}$) в нём. Помимо этого наблюдаются полосы валентных колебаний С–О ($1280\text{--}1310\text{ см}^{-1}$), а также С=C (1630 см^{-1})

в 2-аллилфенольном производном) и C=O (1665 см^{-1} в ализариновом производном). Кроме этого, на спектрах отчётливо видны полосы в области $2820\text{--}2980\text{ см}^{-1}$, соответствующие, вероятно, остаточному *n*-бутиламину из $\text{HLT}_3 \times \text{BuNH}_2$, использовавшегося в качестве прекурсора при синтезе всех производных с ароматическими соединениями. Графтинг ароматических соединений также сопровождается выраженными изменениями спектра КР в области колебательных мод Ti–O в терминальных перовскитных октаэдрах ($750\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о значительном влиянии модификатора на неорганическую матрицу.

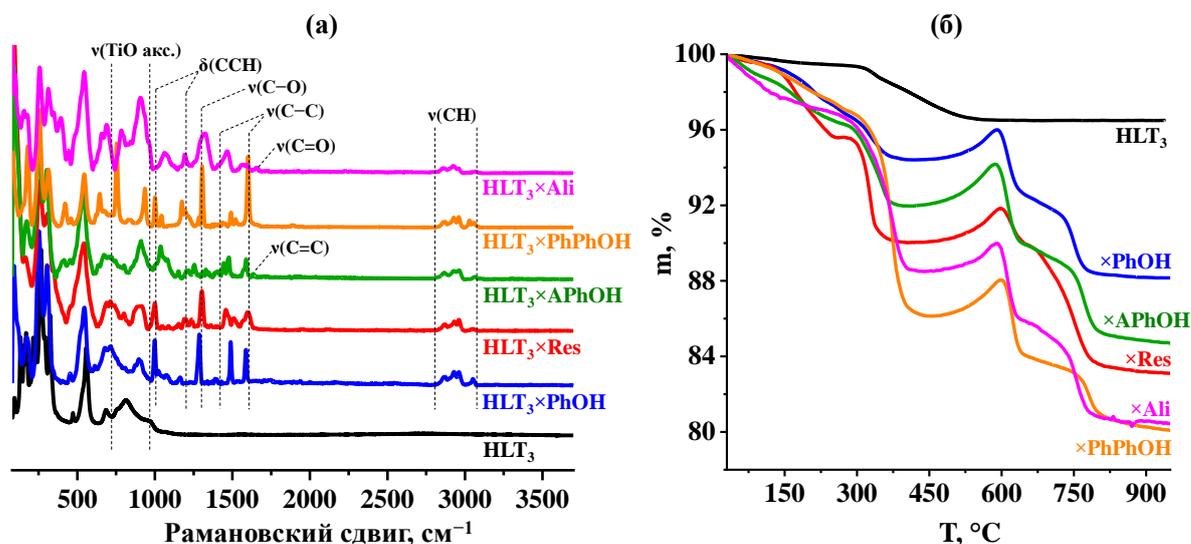


Рис. 58. Спектры КР (а) и термогравиметрические кривые (б) протонированного титаната HLT_3 и его выборочных производных с ароматическими модификаторами

Расчёт количественного состава производных с ароматическими модификаторами на основании данных CHN-анализа и термогравиметрии (рис. 58, б) показал, что полученные соединения содержат в среднем 0.4 единицы ароматического компонента и 0.1 единицы остаточного *n*-бутиламина на протон исходного титаната, а также некоторое количество интеркалированной воды (табл. 13).

3.3.1.2. Область светопоглощения и потенциалы краёв зон

Главным изменением в свойствах титаната HLT_3 при графтинге ароматических компонентов, легко определяемым невооружённым глазом, стало появление выраженной окраски, характер которой зависит от конкретного модификатора. При этом важно отметить, что как исходный титанат, так и все использовавшиеся ароматические соединения (рис. 5б), за исключением ализарина, сами по себе являются неокрашенными веществами. Таким образом, появление светопоглощения в видимой области спектра

возникает в процессе интеграции неорганической матрицы и ароматических модификаторов в единый гибридный органо-неорганический материал, а не является простой суперпозицией свойств индивидуальных компонентов. Возможной причиной происходящей при этом фотосенсибилизации является сопряжение электронных подсистем слоистого перовскита и ароматических структур, однако конкретный механизм её реализации требует дальнейшего изучения. При этом ранее в литературе отмечалось окрашивание коллоидов диоксида титана TiO_2 при связывании с их поверхностью пирокатехина и гидроксibenзойных кислот, объясняемое авторами через образование комплекса с переносом заряда лиганд–металл [243,244].

Спектры диффузного отражения полученных производных, преобразованные в координаты Кубелки-Мунка (рис. 59), свидетельствуют о том, что приобретение окраски образцами обусловлено выраженным смещением длинноволновой границы собственного поглощения в видимый диапазон, а не появлением отдельных новых полос. Данная тенденция имеет место и в случае производного с ализарином, который сам по себе является красителем. Однако спектр органо-неорганического образца не представляет суперпозицию спектров компонентов: ализариновый титанат характеризуется более длинноволновым положением края поглощения, чем ализарин в индивидуальном виде, что указывает на сопряжение электронных подсистем перовскитной матрицы и графтированного модификатора.

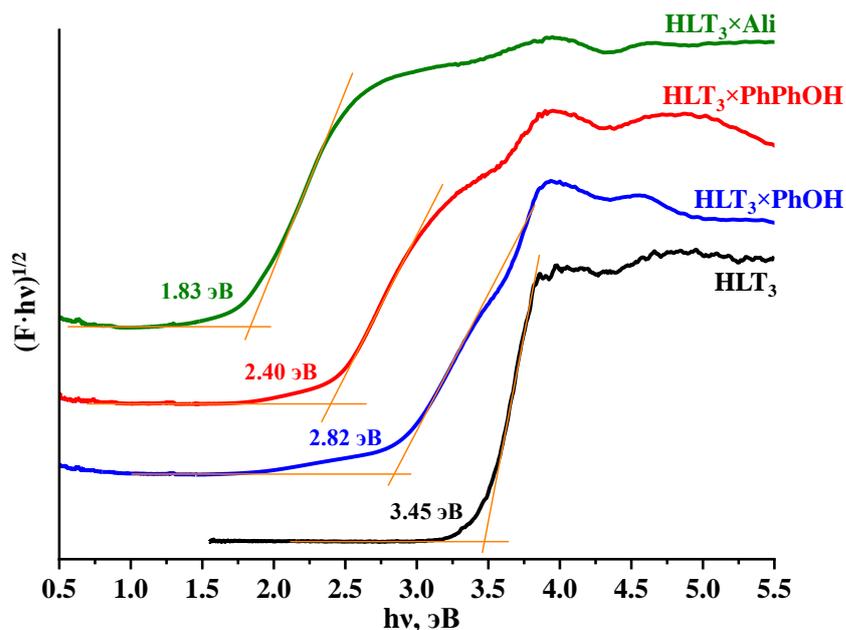


Рис. 59. Графики Кубелки-Мунка для протонированного титаната HLT_3 и его выборочных производных с ароматическими модификаторами

Наибольшей оптической шириной запрещённой зоны обладает производное титаната с фенолом ($E_g = 2.82$ эВ), а наименьшей – с пирогаллолом ($E_g = 1.60$ эВ), в случае которого длинноволновой край поглощения достигает ближнего инфракрасного диапазона. Величина E_g остальных производных, кроме ализаринового, лежит в диапазоне 2.2–2.7 эВ (табл. 14). При этом сужение запрещённой зоны образцов достигается главным образом за счёт подъёма потолка валентной зоны E_V , тогда как положение дна зоны проводимости E_C существенно не изменяется. Ввиду значительного расширения области поглощения производные с ароматическими модификаторами являются потенциальными фотокатализаторами, активными не только под ультрафиолетовым, но и под видимым излучением.

Табл. 14. Характеризация протонированного титаната HLT_3 и его производных с ароматическими модификаторами: диапазон собственного поглощения (оптическая ширина запрещённой зоны E_g , длинноволновой край поглощения λ_{max}), приблизительные потенциалы краёв энергетических зон (потолок валентной зоны E_V и дна зоны проводимости E_C) относительно СВЭ

Образец	Поглощение		Края зон (\approx)	
	E_g , эВ	λ_{max} , нм	E_V , В	E_C , В
HLT_3	3.45	359	3.0	-0.5
$HLT_3 \times PhOH$	2.82	440	2.3	-0.5
$HLT_3 \times Cat$	2.21	561	–	–
$HLT_3 \times Res$	2.48	500	2.0	-0.5
$HLT_3 \times Hyd$	2.44	508	–	–
$HLT_3 \times Pyr$	1.60	775		
$HLT_3 \times SA$	2.65	468		
$HLT_3 \times APhOH$	2.42	512	2.0	-0.4
$HLT_3 \times PhPhOH$	2.40	517	2.0	-0.4
$HLT_3 \times Nph$	2.32	534	–	–
$HLT_3 \times Oxy$	2.44	508		
$HLT_3 \times Ali$	1.83	678	1.4	-0.4

3.3.2. Фотокаталитическая активность производных с ароматическими модификаторами в реакциях генерации водорода

Фотокаталитическая активность фотосенсибилизированных производных трёхслойного титаната HLT_3 тестировалась в реакции выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола с использованием ртутной лампы ДРТ-125, излучающей преимущественно в области ультрафиолета, ксеноновой лампы Osram XBO-150, обладающей близким к солнечному спектром, а также светодиодного источника чисто видимого света LED-425 с максимумом испускания 425 нм. При работе со ртутной и

ксеноновой лампами применялся светофильтр с пропусканием $\lambda > 220$ нм. Кинетические кривые выделения водорода в присутствии выборочных фотокатализаторов представлены на рис. 60, данные о фотокаталитической активности всех модифицированных ароматическими компонентами образцов сведены в табл. 15 и для платинированных соединений визуализированы в форме столбчатых диаграмм на рис. 61.

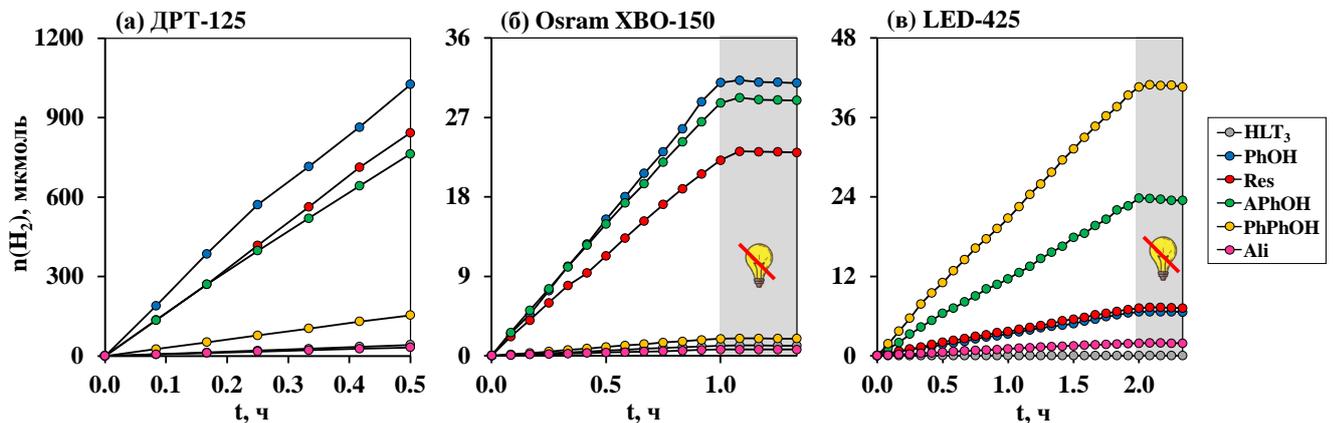


Рис. 60. Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола в присутствии платинированного протонированного титаната HLT_3 и его выборочных производных с ароматическими модификаторами

Было установлено, что внедрение в межслоевое пространство титаната HLT_3 ароматических модификаторов, как и рассмотренных ранее алифатических компонентов, приводит к многократному возрастанию скорости генерации водорода из водного метанола под излучением лампы ДРТ-125. Так, при переходе от протонированной формы HLT_3 к 8-оксихинолиновому производному $\text{HLT}_3 \times \text{Ox}$ скорость целевой реакции возрастает приблизительно в 285 раз, достигая наибольшего значения среди всех исследованных в данной работе неплатинированных фотокатализаторов $14.5 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ ($\phi = 2.16\%$). Однако следует отметить, что, несмотря на высокие скорости выделения водорода, большинство производных с ароматическими модификаторами формально уступает аминным и спиртовым титанатам по квантовой эффективности процесса ввиду более широкого диапазона светопоглощения. После восстановления на поверхности образцов наночастиц сокатализатора наибольшая скорость $79.5 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ и квантовая эффективность реакции 12.5% достигаются в случае фенольного титаната $\text{HLT}_3 \times \text{PhOH}/\text{Pt}$.

Табл. 15. Фотокаталитическая активность протонированного титаната HLT_3 и его производных с ароматическими модификаторами в реакции выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола под излучением трёх разных источников

	Образец	Без сокатализатора			С сокатализатором 1% Pt		
		ω , мкмоль·ч ⁻¹	ω' , ммоль·ч ⁻¹ ·г ⁻¹	φ , %	ω , мкмоль·ч ⁻¹	ω' , ммоль·ч ⁻¹ ·г ⁻¹	φ , %
ДРТ-125 ($\lambda > 220$ нм)	HLT ₃	1.27	0.051	0.017	85.1	3.40	1.14
	×PhOH	176	7.02	1.10	1990	79.5	12.5
	×Cat	34.0	1.36	0.14	371	14.8	1.50
	×Res	235	9.39	1.41	1720	68.7	10.3
	×Hyd	72.5	2.90	0.43	1350	53.8	8.01
	×Pyr	30.8	1.23	0.089	80.0	3.20	0.23
	×SA	74.5	2.98	0.46	1440	57.6	8.88
	×APhOH	111	4.45	0.66	1500	60.1	8.95
	×PhPhOH	20.2	0.81	0.12	303	12.1	1.79
	×Nph	2.57	0.10	0.015	11.0	0.44	0.064
	×Oxy	363	14.5	2.16	955	38.2	5.69
×Ali	6.38	0.26	0.019	63.7	2.55	0.19	
XBO-150 ($\lambda > 220$ нм)	HLT ₃	0	0	0	1.19	0.048	0.93
	×PhOH	13.0	0.52	2.40	31.5	1.26	5.83
	×Cat	0.09	0.004	0.005	2.00	0.080	0.11
	×Res	1.80	0.072	0.16	22.1	0.89	1.99
	×Hyd	0.83	0.033	0.069	8.68	0.35	0.72
	×Pyr	0.03	0.001	0.001	0.63	0.025	0.020
	×SA	16.5	0.66	2.26	38.4	1.54	5.26
	×APhOH	0.15	0.006	0.012	28.4	1.14	2.26
	×PhPhOH	0.08	0.003	0.006	1.97	0.079	0.15
	×Nph	0.05	0.002	0.003	0.22	0.009	0.014
	×Oxy	4.54	0.18	0.37	13.5	0.54	1.11
×Ali	0.05	0.002	0.002	0.67	0.027	0.024	
LED-425 ($\lambda = 425$ нм)	HLT ₃	0	0	0	0	0	0
	×PhOH	0.04	0.001	–	3.24	0.13	0.006
	×Cat	0.07	0.003		3.02	0.12	0.006
	×Res	0.06	0.002		3.56	0.14	0.007
	×Hyd	0.03	0.001		1.65	0.066	0.003
	×Pyr	0	0		0.11	0.005	0.0002
	×SA	0.11	0.004		1.82	0.073	0.004
	×APhOH	0.02	0.001		11.7	0.47	0.023
	×PhPhOH	0.02	0.001		20.5	0.82	0.041
	×Nph	0.06	0.002		2.86	0.11	0.006
	×Oxy	0.02	0.001		8.34	0.33	0.017
×Ali	0.02	0.001	1.04		0.041	0.002	

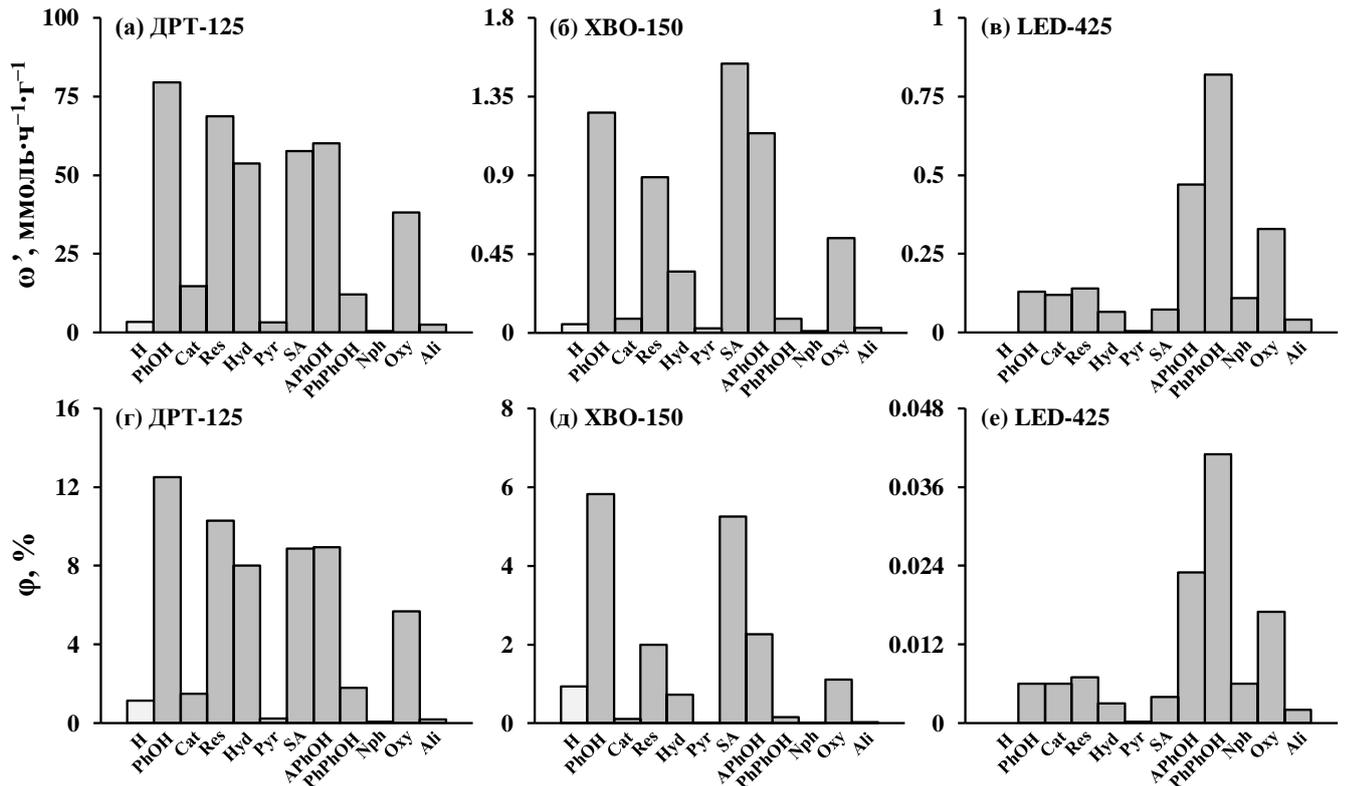


Рис. 61. Сравнение фотокаталитической активности платинированного протонированного титаната NLT_3 и его производных с ароматическими модификаторами в реакции выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола под излучением трёх разных источников

Фотосенсибилизация титаната NLT_3 графтированными ароматическими компонентами сделала возможным эффективное функционирование конечных материалов как фотокатализаторов под излучением ксеноновой лампы Osram XBO-150, условно близким по спектральному составу к солнечному свету. Наиболее активным образцом с точки зрения скорости генерации водорода оказалось производное с салициловой кислотой $\text{NLT}_3 \times \text{SA}$ ($0.66 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, 2.26% без Pt и $1.54 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, 5.26% с Pt), а с точки зрения кажущейся квантовой эффективности – фенольное производное $\text{NLT}_3 \times \text{PhOH}$ ($0.52 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, 2.40% без Pt и $1.26 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, 5.83% с Pt). При этом исходный протонированный титанат NLT_3 без платинирования не проявляет в тех же условиях фотокаталитической активности вообще, а в присутствии сокатализатора его активность не превышает $0.048 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ ($\phi = 0.93\%$).

Также было установлено, что большинство полученных производных NLT_3 с ароматическими компонентами способно функционировать в качестве фотокатализаторов под чисто видимым излучением (светодиодный источник LED-425), тогда как область работы исходного титаната ограничена ультрафиолетом ввиду относительно широкой запрещённой зоны ($E_g = 3.45 \text{ эВ}$). При этом наибольшую

активность проявляют производные с 4-фенилфенолом $\text{HLT}_3 \times \text{PhPhOH/Pt}$ ($0.82 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, 0.041%), 2-аллилфенолом $\text{HLT}_3 \times \text{APhOH/Pt}$ ($0.47 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, 0.023%) и 8-оксихинолином $\text{HLT}_3 \times \text{Oху/Pt}$ ($0.33 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, 0.017%). Хотя достигнутые на данный момент эффективности генерации водорода под чисто видимым излучением не слишком высоки, стратегия модификации слоистых материалов фотосенсибилизирующими ароматическими компонентами представляет интерес для дальнейшей разработки новых фотокатализаторов, поскольку позволяет расширять спектральный диапазон их функционирования при сохранении функциональных преимуществ исходной слоистой матрицы.

Следует также заметить, что наибольшие скорости генерации водорода из водного метанола, достигнутые при использовании трёх различных источников излучения, приходится на разные фотокатализаторы (рис. 61). В частности, под чисто видимым светом источника LED-425, излучающего в узком диапазоне с максимумом при 425 нм, наиболее активным является 4-фенилфенольный титанат $\text{HLT}_3 \times \text{PhPhOH/Pt}$, тогда как под излучением лампы ДРТ-125 ($\lambda > 220 \text{ нм}$) указанный образец уступает по активности многим другим производным. Одна из возможных причин этого заключается в том, что фотокаталитическая активность образцов при использовании ртутной лампы преимущественно определяется поглощением ультрафиолетовой части её эмиссионного спектра, возможность которого главным образом предопределена самой перовскитной матрицей. При этом основная роль ароматических модификаторов состоит в расширении межслоевой реакционной зоны и повышении доступности локализуемых в ней активных центров для молекул реагентов. Меньшие по размеру модификаторы (например, графтированный фенол) обеспечивают в среднем лучшую доступность межслоевых реакционных центров, чем более крупные аналоги (такие как 4-фенилфенол), способные стерически лимитировать подвод реагентов к перовскитному блоку. При использовании светодиодного источника, по-видимому, решающим фактором становится эффективность поглощения света узкого спектрального диапазона с образованием реакционноспособных электрон-дырочных пар, зависящая в том числе от специфики сопряжения электронных подсистем перовскитной матрицы и ароматического модификатора, тогда как стерический фактор имеет несколько меньшее значение.

3.3.3. Устойчивость производных с ароматическими модификаторами в условиях фотокатализа

Устойчивость выборочных производных с графтированными ароматическими компонентами $HLT_3 \times Ar$ ($Ar = PhOH, Res, APhOH, PhPhOH, Ali$) изучалась путём проведения анализа конечных образцов, выделенных после стандартных фотокаталитических измерений под излучением ртутной лампы ДРТ-125 ($\lambda > 220$ нм) длительностью ≈ 2.5 ч. Поскольку условия функционирования фотокатализаторов под ртутной лампой являются более жёсткими, чем при использовании ксеноновой лампы или светодиодного излучателя, в последних двух случаях можно ожидать более высокую устойчивость образцов к фотодеградациии внедрённых ароматических компонентов.

С использованием методов рентгеновской дифракции (рис. 62, а), спектроскопии КР (рис. 62, б), СНN-анализа и термогравиметрии было установлено, что наиболее устойчивыми в условиях фотокатализа являются 4-фенилфенольное и ализариновое производные: за 2.5 ч функционирования под ультрафиолетовым и видимым излучением ароматический модификатор в данных фотокатализаторах сохраняется в полном объёме, а межслоевое пространство дополнительно расширяется за счёт вторичной гидратации (табл. 16). В составе 2-аллилфенольного титаната за время фотокатализа сохраняется не менее двух третей от исходного количества ароматического компонента, однако межслоевое расстояние образца уменьшается 5.8 \AA , что также может быть обусловлено деградацией или деинтеркаляцией остаточного *n*-бутиламина, изначально содержащегося во всех ароматических производных. В то же время фенольный и резорциновый титанаты оказались значительно менее устойчивыми, утратив в ходе фотокаталитической генерации водорода более двух третей графтированных модификаторов (табл. 16).

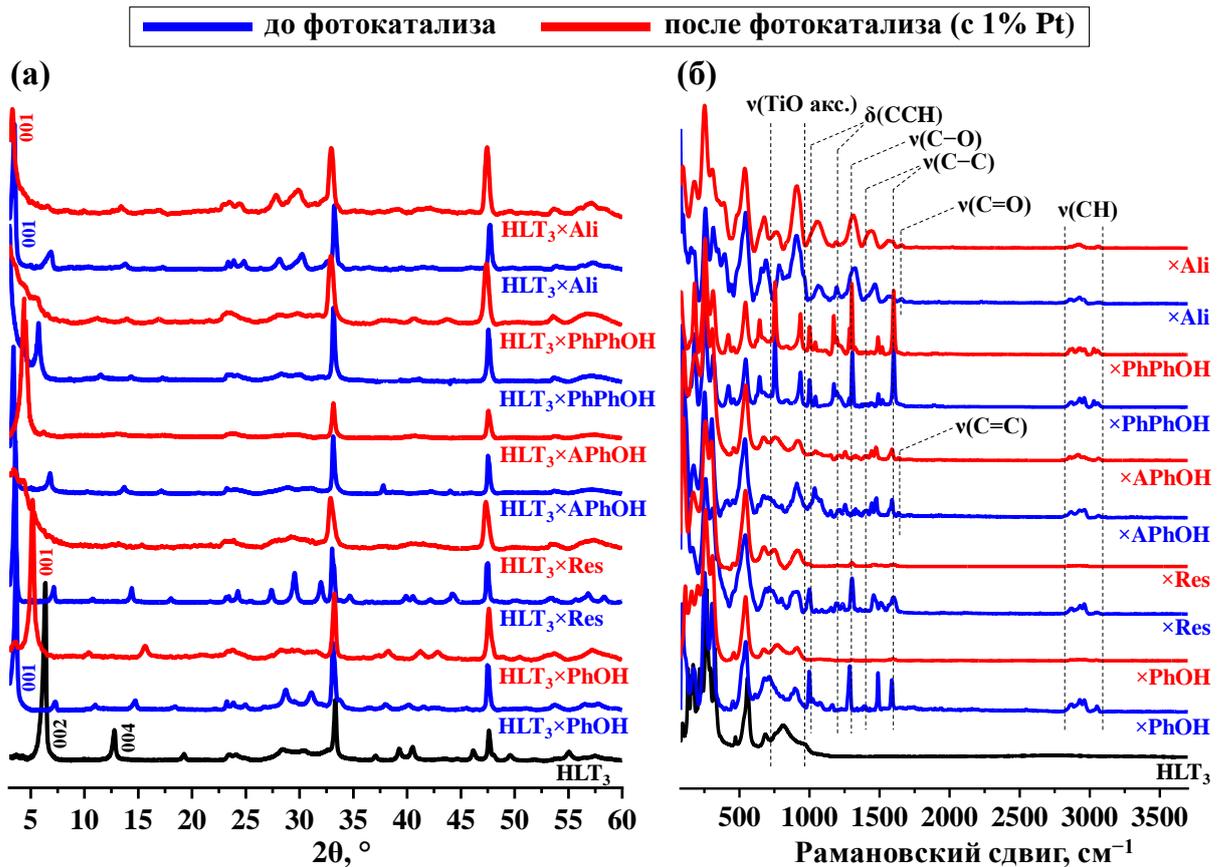


Рис. 62. Рентгеновские дифрактограммы (а) и спектры КР (б) выборочных производных титаната HLT₃ с ароматическими модификаторами до и после фотокаталитических экспериментов в 1% (мол.) водном растворе метанола под излучением лампы ДРТ-125 ($\lambda > 220$ нм)

Табл. 16. Межслоевые расстояния d , количества ароматического модификатора x и интеркалированной воды y на формульную единицу, величины оптической ширины запрещённой зоны E_g и длинноволнового края поглощения λ_{\max} для выборочных производных титанатов HLT₃ до и после фотокаталитических экспериментов в 1% (мол.) водном растворе метанола под излучением лампы ДРТ-125 ($\lambda > 220$ нм)

Образец		d , Å	x	y	E_g , эВ	λ_{\max} , нм
HLT ₃		13.6	—	0.20	3.45	359
HLT ₃ ×PhOH	до	24.3	0.70	0.25	2.82	440
	после	17.1	0.20	0.70	3.30	376
HLT ₃ ×Res	до	24.7	0.95	0.50	2.48	500
	после	17.4	0.30	1.00	3.11	399
HLT ₃ ×APhOH	до	26.1	0.60	0.85	2.42	512
	после	20.3	0.40	1.10	2.42	512
HLT ₃ ×PhPhOH	до	31.0	0.80	0.25	2.40	517
	после	31.5	0.80	0.50	2.40	517
HLT ₃ ×Ali	до	25.8	0.55	0.15	1.83	678
	после	26.5	0.55	0.30	1.83	678

Исследование конечных образцов методом спектроскопии диффузного отражения с преобразованием Кубелки-Мунка (рис. 63, табл. 16) показало, что положение

длинноволновой границы светопоглощения 4-фенилфенольного, 2-аллилфенольного и ализаринового производных титаната стабильно сохраняется при использовании данных соединений как фотокатализаторов генерации водорода. В то же время деградация графтированных фенола и резорцина сопровождается неизбежным увеличением оптической ширины запрещённой зоны соответствующих образцов и утратой светопоглощения в видимой области.

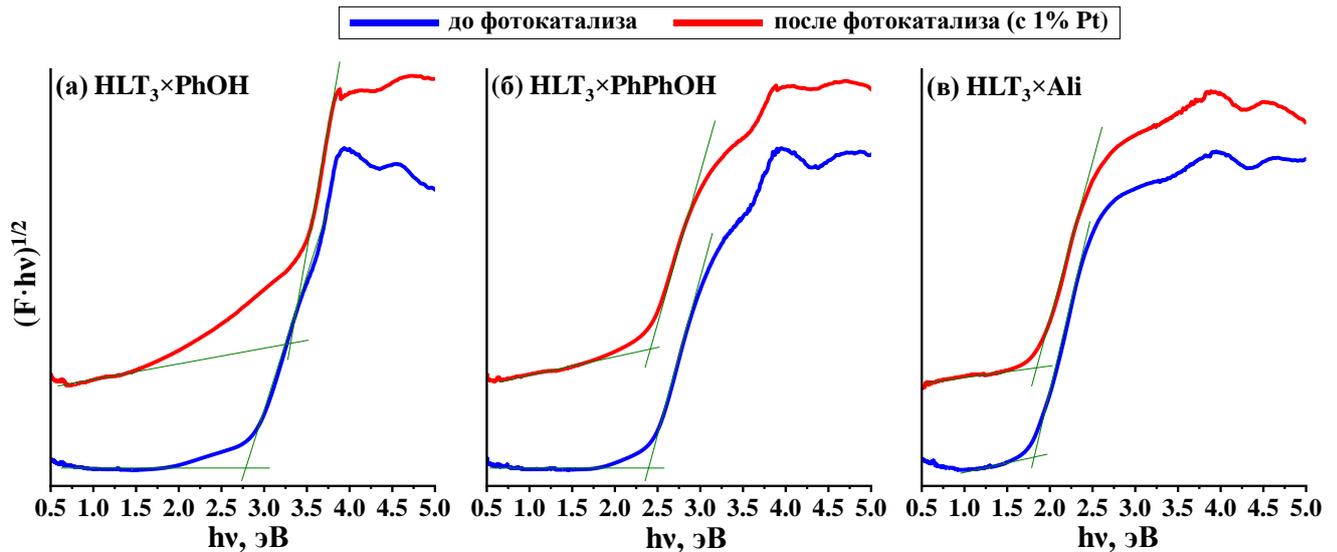


Рис. 63. Графики Кубелки-Мунка для выборочных производных титаната HLT_3 с ароматическими модификаторами до и после фотокаталитических экспериментов в 1% (мол.) водном растворе метанола под излучением лампы ДРТ-125 ($\lambda > 220$ нм)

Однако важно заметить, что фотокаталитическая активность фенольного и резорцинового титанатов стабильно сохраняется на протяжении всего времени измерения с каждым из светоизлучателей (рис. 60). При использовании ртутной лампы данный факт, вероятно, обусловлен тем, что наблюдаемая активность главным образом обусловлена поглощением ультрафиолетового излучения, сохраняющимся независимо от состояния графтированного компонента. При этом, несмотря на частичную деградацию последнего, межслоевая реакционная зона может оставаться расширенной и продолжать функционировать по крайней мере до тех пор, пока образец находится в реакционной среде, как и в случае рассмотренных ранее производных с алифатическими модификаторами. В то же время сохранение активности фенольным и резорциновым производными под излучением ксеноновой лампы и светодиодного источника с немалой долей вероятности свидетельствует в пользу того, что данные фотокатализаторы

химически устойчивы в соответствующих относительно более мягких условиях функционирования и, таким образом, сохраняют светопоглощение в видимом диапазоне.

3.4. Нанослой титанатов как фотокатализаторы генерации водорода

Наряду с гибридными органо-неорганическими производными титанатов HLT, HNT, HLT₃ и HNT₃ в рамках настоящей работы были получены и исследованы фотокатализаторы на основе их нанослоёв – материалов, образующихся в ходе расслоения титанатов вдоль их химически активного межслоевого пространства, при котором происходит трансформация межслоевой поверхности во внешнюю. Соответствующие фотокатализаторы тестировались в реакциях выделения водорода из водных растворов метанола, глюкозы и ксилозы, а также из чистой воды под средним и ближним ультрафиолетовым излучением. При этом особое внимание уделялось влиянию используемой формы нанослоёв (исходные без пересборки, пересобранные разными методами) на их фотокаталитическую активность. Данные по получению и исследованию нанослоёв титанатов опубликованы в статьях соискателя [245,246].

3.4.1. Результаты оптимизации методики жидкофазного расщепления

Ввиду практически полного отсутствия в литературе данных о жидкофазном расщеплении рассматриваемых титанатов первостепенной задачей являлась разработка и оптимизация соответствующей методики с целью установления условий, обеспечивающих достаточные для фотокаталитических исследований выходы нанослоёв. При этом было решено использовать в качестве прекурсоров для расщепления не только протонированные формы титанатов, но и их аминокислотные производные, обладающие расширенным межслоевым пространством. Жидкофазное расщепление проводилось в соответствии с физической, химической и комбинированной физико-химической стратегиями, а количественными мерами его эффективности выступали концентрация нанослоёв в конечных суспензиях после осаждения крупных нерасщеплённых частиц центрифугированием (c , мг/л) и их выход (η , %) от теоретически достижимого при полном расслоении образца (рис. 64). Эффективность жидкофазного расщепления, оцениваемая таким образом, определяется двумя ключевыми факторами: способностью выбранного прекурсора к расслоению как таковому и устойчивостью образующейся суспензии нанослоёв к центрифугированию.

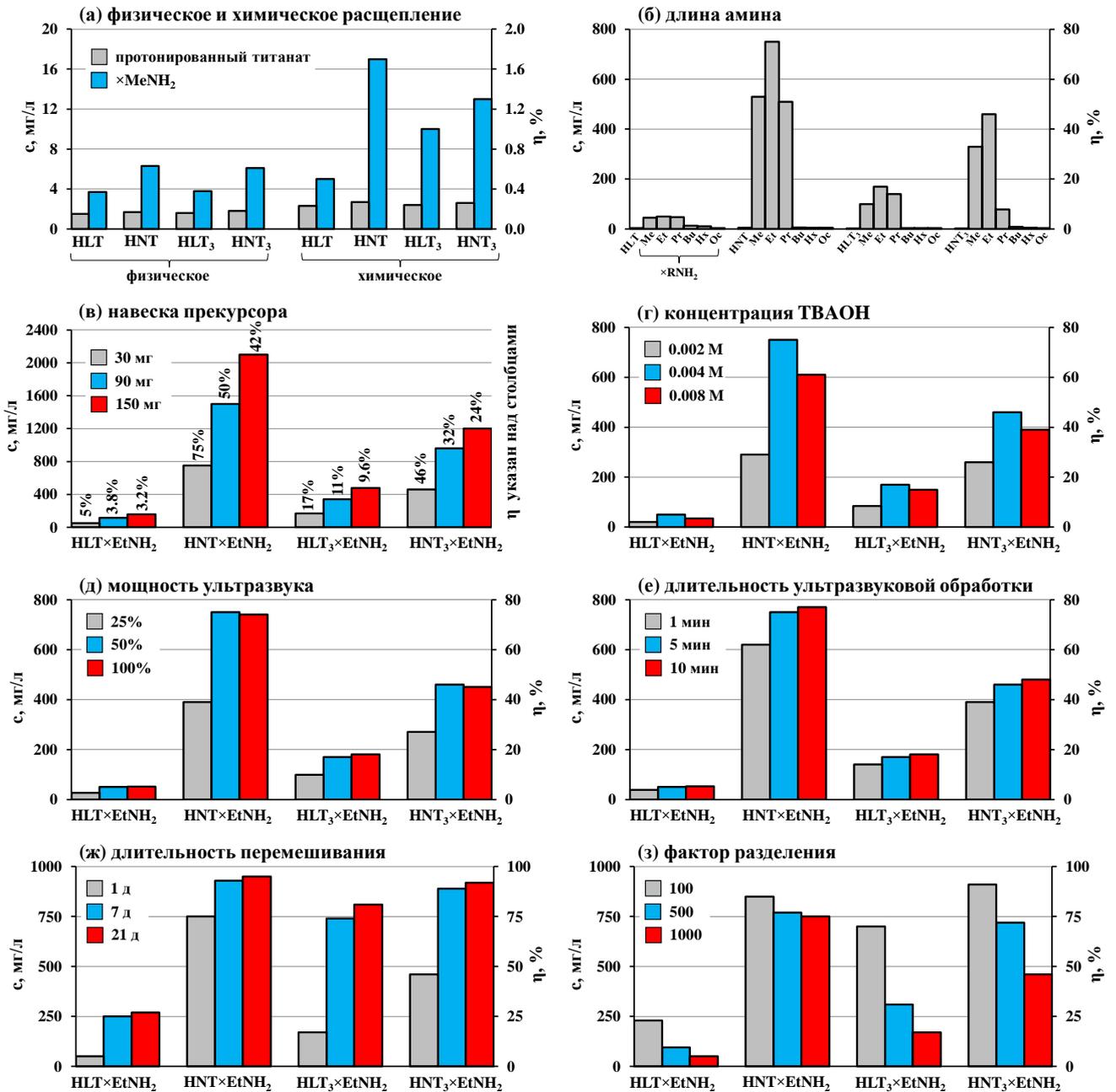


Рис. 64. Влияние условий жидкофазного расщепления титанатов на концентрацию и выход нанослоёв в конечных суспензиях

Физическое расщепление протонированных титанатов, состоящее в их ультразвуковой обработке в воде (рис. 64, а), оказалось крайне малоэффективным: конечные суспензии после центрифугирования содержали лишь следовые количества взвешенной твёрдой фазы ($c < 2$ мг/л, $\eta < 0.2\%$). Использование метиламинных прекурсоров позволило повысить выход нанослоёв в 2.5–3.5 раза ($c < 6$ мг/л, $\eta < 0.6\%$), что, по-видимому, обусловлено большей величиной их межслоевого расстояния, облегчающей расслоение объёмной структуры.

Химическое расщепление протонированных титанатов в водном растворе гидроксида тетрабутиламмония ТВАОН без применения ультразвука (рис. 64, а) также оказалось неэффективным ($c < 3$ мг/л, $\eta < 0.3\%$). Между тем, при использовании метиламинных производных удалось добиться заметно лучших выходов нанослоёв ($c < 17$ мг/л, $\eta < 1.7\%$) ввиду большей доступности их расширенного межслоевого пространства для катионов TVA^+ и молекул воды, обеспечивающей большую полноту набухания и последующего расслоения образцов.

Физико-химическое расщепление, сочетающее применение ТВАОН и ультразвука, известно как высокоэффективный способ получения нанослоёв фаз Диона-Якобсона. Так, соискателем было установлено [247], что данный подход позволяет получать суспензии расщеплённых форм ниобатов $\text{NA}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) с концентрациями приблизительно 500 и 950 мг/л, соответственно, используя условия физико-химического расщепления, выбранные в рамках настоящей работы в качестве стандартных (табл. 3). Однако данный подход оказался малоприменимым к рассматриваемым титанатам Раддлесдена-Поппера, обеспечивая относительно низкий выход нанослоёв ($c < 5$ мг/л, $\eta < 0.5\%$). Вероятной причиной этого является резко различающаяся химическая активность межслоевого пространства ниобатов Диона-Якобсона и титанатов Раддлесдена-Поппера. Первые легко гидратируются и интеркалируют достаточно крупные органические молекулы в сравнительно мягких условиях [146]. С учётом этого они способны количественно внедрять в межслоевое пространство катионы TVA^+ , что облегчает его гидратацию и последующее расслоение набухшей структуры под действием ультразвука. Вторые, напротив, обычно существуют в слабогидратированном или почти безводном состоянии и напрямую интеркалируют лишь малые молекулы, такие как метиламин [225]. При этом проникновение крупных катионов TVA^+ в их межслоевое пространство крайне затруднено, что осложняет процесс жидкофазного расщепления.

Для преодоления указанной сложности в качестве прекурсоров для расщепления были использованы аминокислотные производные титанатов (рис. 64, б). Соответствующий подход оказался крайне эффективным и позволил достигнуть до 160 раз больших концентраций и выходов нанослоёв, чем при расщеплении протонированных форм в тех же условиях: 50 мг/л (5.0%) для НЛТ, 750 мг/л (75%) для ННТ, 170 мг/л (17%) для НЛТ₃ и 460 мг/л (46%) для ННТ₃. Было показано, что эффективность расщепления сильно зависит от

длины цепи интеркалированного амина (рис. 64, б): она многократно возрастает при переходе от протонированных титанатов к метиламинным производным, достигает максимума в случае этиламинных производных, умеренно снижается при переходе к *n*-пропиламинным и резко падает при дальнейшем удлинении межслоевого амина. В частности, *n*-гексиламинные и *n*-октиламинные образцы поддаются расщеплению крайне слабо и обеспечивают практически такой же выход нанослоёв, как и исходные протонированные титанаты. По-видимому, одним из основных факторов, определяющих способность аминопроизводных к расщеплению, является повышенная доступность их межслоевого пространства для катионов ТВА⁺ и молекул воды. Наибольшая эффективность расщепления достигается в случае производных с короткоцепочечными аминами (R = Me, Et, Pr), которые, с одной стороны, в достаточной степени расширяют межслоевую зону и, с другой, являются достаточно полярными для энергетически выгодного контакта с поступающими из раствора молекулами воды. Несмотря на большее межслоевое расстояние, производные с длинноцепочечными аминами (R = Hx, Oc), вероятно, хуже поддаются гидратации ввиду необходимости контактирования воды с неполярными углеводородными цепями и, соответственно, слабо набухают. Более того, данные прекурсоры могут стабилизироваться алкил-алкильными взаимодействиями между цепями внедрённых аминов, препятствующими разделению образца на индивидуальные перовскитные слои. Также амины могут частично сохраняться на поверхности нанослоёв уже после непосредственного расслоения объёмной структуры и, соответственно, влиять на устойчивость конечных суспензий. В частности, водные суспензии нанослоёв с адсорбированным гидрофильным метиламином могут быть более стабильны к осаждению взвешенных частиц на стенках сосуда, чем с гидрофобным *n*-октиламином.

Ввиду наибольшей полноты жидкофазного расщепления во всех последующих экспериментах в качестве прекурсоров использовались этиламинные производные титанатов. Было установлено, что более концентрированные суспензии нанослоёв могут быть получены путём увеличения навески прекурсора с пропорциональным повышением концентрации ТВАОН (рис. 64, в). В частности, трёхкратное увеличение загрузки образца приводит в среднем к двукратному приросту концентрации нанослоёв, а пятикратное – к трёхкратному. При этом концентрация расщеплённой формы достигает впечатляющих

значений 2100 мг/л в случае ННТ и 1200 мг/л в случае ННТ₃. Однако выход нанослоёв от теоретически возможного с ростом загрузки прекурсора снижается ввиду ограниченной агрегативно-седиментационной устойчивости слишком концентрированных суспензий. В то же время количества расщепляемого прекурсора и ТВАОН в настоящей работе выбирались таким образом, чтобы обеспечить соотношение катионов ТВА⁺ к числу межслоевых вершин перовскитных октаэдров, равное 1 : 1. Данное соотношение оказалось оптимальным, поскольку как двукратный недостаток, так и двукратный избыток ТВАОН приводил к уменьшению конечных концентрации и выхода нанослоёв (рис. 64, г).

Было показано, что эффективность жидкофазного расщепления возрастает вдвое при повышении мощности ультразвука с 25% до 50% от номинального значения (200 Вт). Между тем, дальнейшее увеличение мощности практически не влияет на выход нанослоёв (рис. 64, д), свидетельствуя о том, что он лимитирован другими факторами. Более того, использование высокой мощности диспергатора при ультразвуковой обработке может негативно влиять на морфологию получаемых наночастиц, приводить к быстрому перегреву суспензии и преждевременной коррозии сонотрода с загрязнением образца его материалом. Ввиду этого мощность ультразвука 50% была выбрана в качестве оптимальной. Также удалось установить, что для эффективного расщепления титанатов на нанослои важны обе стадии ультразвуковой обработки – после смешения компонентов суспензии и после её перемешивания в течение заданного времени. При отсутствии первой обработки ультразвуком конечный выход нанослоёв оказывается в среднем на 15% ниже, а при отсутствии второй – на 25% ниже, чем в стандартном эксперименте. Логично предположить, что первая стадия ультразвукового воздействия позволяет подготовить слоистую матрицу к внедрению катионов ТВА⁺ и молекул воды в межслоевое пространство. В ходе дальнейшего перемешивания полученной суспензии межслоевое пространство частиц продолжает набухать, и вторая стадия ультразвукового воздействия служит для количественного расслоения уже набухшего прекурсора. При этом слишком длительная ультразвуковая обработка для достижения высокой полноты расщепления рассматриваемых титанатов не требуется (рис. 64, е). В частности, увеличение продолжительности ультразвукового воздействия с 1 до 5 мин действительно оправдывает себя, приводя к приросту выхода нанослоёв в 20–30%, тогда как

последующее его удлинение до 10 мин дополнительно повышает эффективность расщепления не более чем на 5%.

Существенное влияние на полноту жидкофазного расщепления также оказывает время перемешивания суспензии между ультразвуковыми обработками, что особенно заметно в случае титанатов HLT и HLT₃ (рис. 64, ж). Так, при увеличении продолжительности от 1 до 7 суток выход нанослоёв возрастает в 4–5 раз. При дальнейшем продлении обработки образцов ТВАОН до 21 суток дополнительный прирост концентрации становится менее выраженным, однако достигаются наибольшие выходы расщеплённых форм титанатов в настоящей работе: 270 мг/л (27%) для HLT, 950 мг/л (95%) для HNT, 810 мг/л (81%) для HLT₃ и 920 мг/л (92%) для HNT₃. Продолжительное перемешивание суспензий, по-видимому, обеспечивает большую полноту протекания реакций внедрения ТВА⁺ и гидратации межслоевого пространства, которые могут идти медленно по стерическим причинам. Сопоставимо высокие концентрации нанослоёв титанатов формально могут быть достигнуты и в экспериментах стандартной длительности (1 сутки) при более мягких условиях центрифугирования (рис. 64, з). Однако использование пониженных факторов разделения ($F = 100, 500$) приводит к сохранению наряду с нанослоями сравнительно крупных фракций нерасщеплённых частиц, ввиду чего конечные суспензии, строго говоря, не являются суспензиями нанослоёв как таковых.

Таким образом, оптимальной с точки зрения выхода нанослоёв представляется физико-химическая методика расщепления титанатов, включающая две стадии ультразвуковой обработки (мощность 50%, 5 мин каждая) их этиламинных производных (1 г/л) в 0.004 М растворе ТВАОН с промежуточным перемешиванием в течение 7 суток и центрифугированием при факторе разделения $F = 1000$ длительностью 1 ч, которая и применялась далее в настоящей работе. При необходимости получения больших концентраций нанослоёв (1–2 г/л) могут быть повышены загрузка прекурсора и пропорционально ей концентрация ТВАОН, однако при этом понизится выход расщеплённой формы от теоретически возможного.

3.4.2. Устойчивость суспензий нанослоёв при изменении pH

Дисперсионная среда суспензий нанослоёв в водном ТВАОН имеет $\text{pH} \approx 11.7$, который может быть слишком высоким для проведения фотокаталитических реакций, в

связи с чем вопрос устойчивости соответствующих суспензий при изменении pH заслуживает отдельного рассмотрения.

Было установлено, что нанослои в исходных суспензиях характеризуются умеренно отрицательным ζ -потенциалом, равным -23.5 мВ в случае НЛТ и $-26\dots-27$ мВ в случае ННТ, НЛТ₃ и ННТ₃, лежащим по абсолютной величине несколько ниже значения ± 30 мВ, условно принимаемого в коллоидной химии за границу между малоустойчивыми и высокоустойчивыми дисперсными системами. Несколько менее отрицательный ζ -потенциал нанослоёв НЛТ по сравнению с найденным для остальных титанатов указывает на меньшую агрегативную стабильность соответствующих суспензий и согласуется с пониженной эффективностью расщепления НЛТ (рис. 64). Как подкисление, так и подщелачивание дисперсионной среды сопровождается уменьшением абсолютной величины ζ -потенциала ввиду роста ионной силы раствора и результирующего сжатия двойного электрического слоя частиц (рис. 65, а). Ослабление электростатического барьера приводит к коагуляции нанослоёв, наблюдаемой визуально при просвечивании суспензии лазерным лучом (рис. 65, б). Когда суспензия нанослоёв относительно устойчива, рассеянный свет лазера (эффект Тиндаля) выглядит однородным и в нём для невооружённого глаза неразличимы индивидуальные рассеивающие частицы. При интенсивной коагуляции отдельные центры рассеяния в лазерном луче становятся хорошо видимыми. Дальнейшее изменение pH сопровождается ростом числа агрегатов из нанослоёв, и при некотором критическом значении pH происходит резкое повышение мутности суспензии, свидетельствующее о быстрой флокуляции частиц, которые начинают образовывать хлопьевидный осадок при отключении перемешивания. Однослойные титанаты претерпевают быструю флокуляцию при pH ниже 8.0 или выше 12.5, трёхслойные – ниже 7.5 и выше 12.0. Значения ζ -потенциалов, измеренных при данных критических pH, индивидуальны для разных титанатов и попадают в диапазон $-16\dots-10$ мВ. Между тем, первые признаки коагуляции нанослоёв наблюдаются уже при $\text{pH} \leq 9.5$, отвечающем $\zeta \geq -15$ мВ для однослойных титанатов и $\zeta \geq -20$ мВ для трёхслойных. В целом же суспензии расщеплённых титанатов характеризуются более узким диапазоном стабильности (≈ 4.5 единицы pH) по сравнению с суспензиями расщеплённых ниобатов $\text{NA}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (A = Ca, Sr), изученных соискателем отдельно (≈ 6.5 единиц pH) [247].

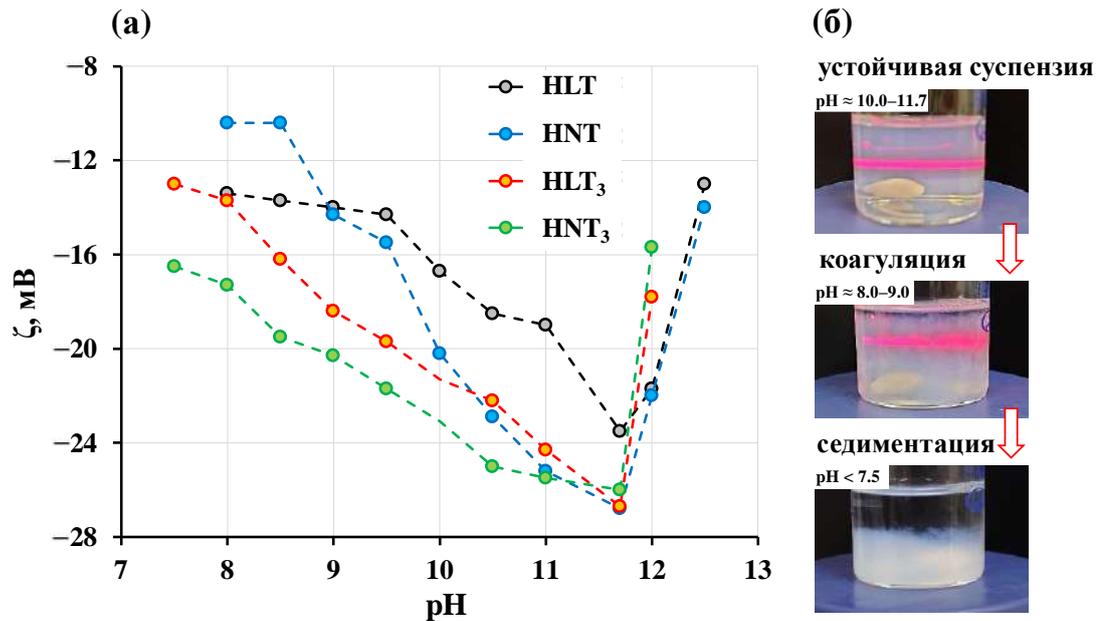


Рис. 65. Зависимость ζ -потенциала нанослоёв титанатов в суспензиях от pH среды (а) и их коагуляция при её подкислении (б)

3.4.3. Характеризация исходных и пересобранных нанослоёв

3.4.3.1. Структура, состав и морфология исходных нанослоёв

Гидродинамические радиусы частиц в стандартных суспензиях расщеплённых форм титанатов оценивались с использованием метода динамического светорассеяния (рис. 66). Было установлено, что распределение частиц по размерам в случае HLT имеет максимум при ≈ 90 нм и является значительно более узким, чем в случае остальных титанатов, охватывая диапазон 65–125 нм и обладая шириной на полувысоте 40 нм. Распределение для нанослоёв HNT с максимумом при ≈ 125 нм оказывается более широким (50–250 нм), имеет ширину на полувысоте 120 нм и отличается выраженной асимметрией за счёт плеча, уходящего в область больших гидродинамических радиусов. Распределения для расщеплённых форм HLT₃ и HNT₃ являются достаточно близкими: оба из них демонстрируют преобладающий размер частиц ≈ 120 нм, охватывают диапазон радиусов 50–210 нм и обладают шириной на полувысоте 100 нм. На всех распределениях также наблюдается дополнительный максимум в области 15–30 нм, который может относиться к более мелким фракциям наночастиц.

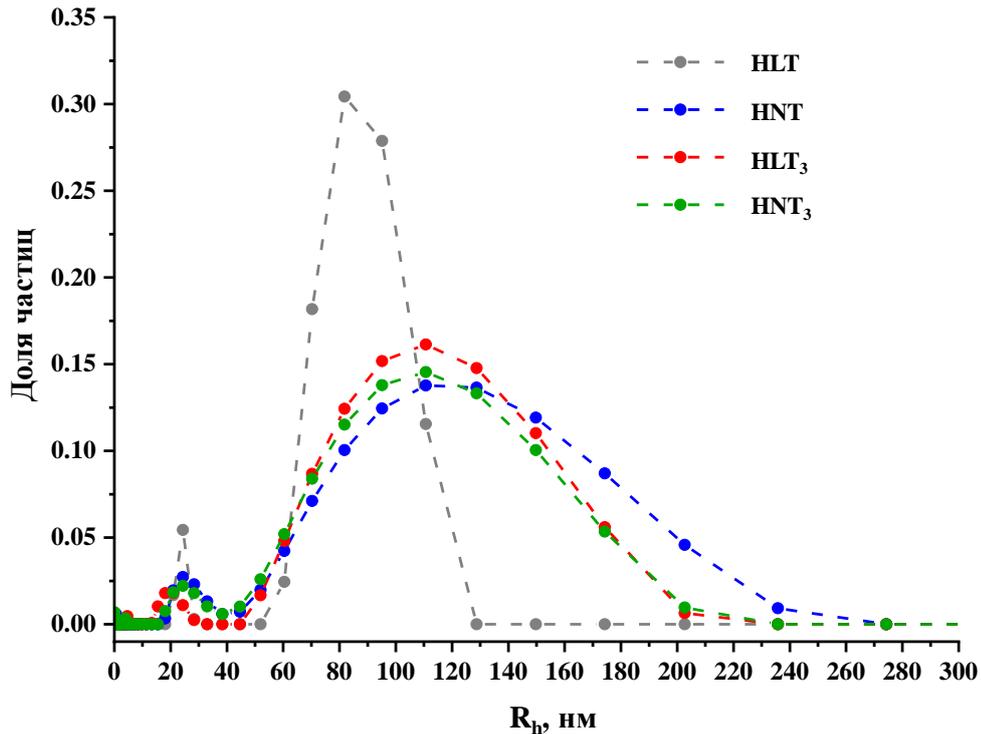


Рис. 66. Распределения нанослоёв по размерам в суспензиях после жидкофазного расщепления, полученные методом динамического светорассеяния

При этом следует отметить, что данные, полученные методом динамического светорассеяния, дают лишь верхнюю оценку реальных размеров нанослоёв в суспензиях и не позволяют делать строгие выводы, поскольку приведённые выше распределения в силу программных ограничений рассчитывались в предположении сферической геометрии частиц, отличной от реальной формы перовскитных нанослоёв. Между тем, данные динамического светорассеяния согласуются с результатами спектрофотометрического анализа суспензий расщеплённых титанатов (рис. 24). В частности, суспензии нанослоёв HNT, HLT₃ и HNT₃ демонстрируют близкие распределения по размерам и практически идентичные спектры с отчётливо выраженным максимумом при 225–230 нм, тогда как распределение для HLT выражено отличается от вышеупомянутых, а спектральный максимум приходится на 217 нм. В то же время титанат HLT выделяется среди остальных соединений и заметно меньшей полнотой жидкофазного расщепления (рис. 64).

Методом ПЭМ было показано, что основная часть полученных нанослоёв обладает прямоугольной формой и линейными размерами 30–250 нм (рис. 67), которые в целом согласуются с данными динамического светорассеяния. При этом размеры нанослоёв титанатов оказываются в среднем несколько меньше ранее указанных в литературе для

других слоистых перовскитоподобных оксидов [183,195,197,248–250], что может быть обусловлено как структурно-химическими особенностями конкретных объектов, так и более жёсткими условиями центрифугирования в настоящей работе, обеспечивающими сохранение в конечных суспензиях только относительно мелких фракций наночастиц.

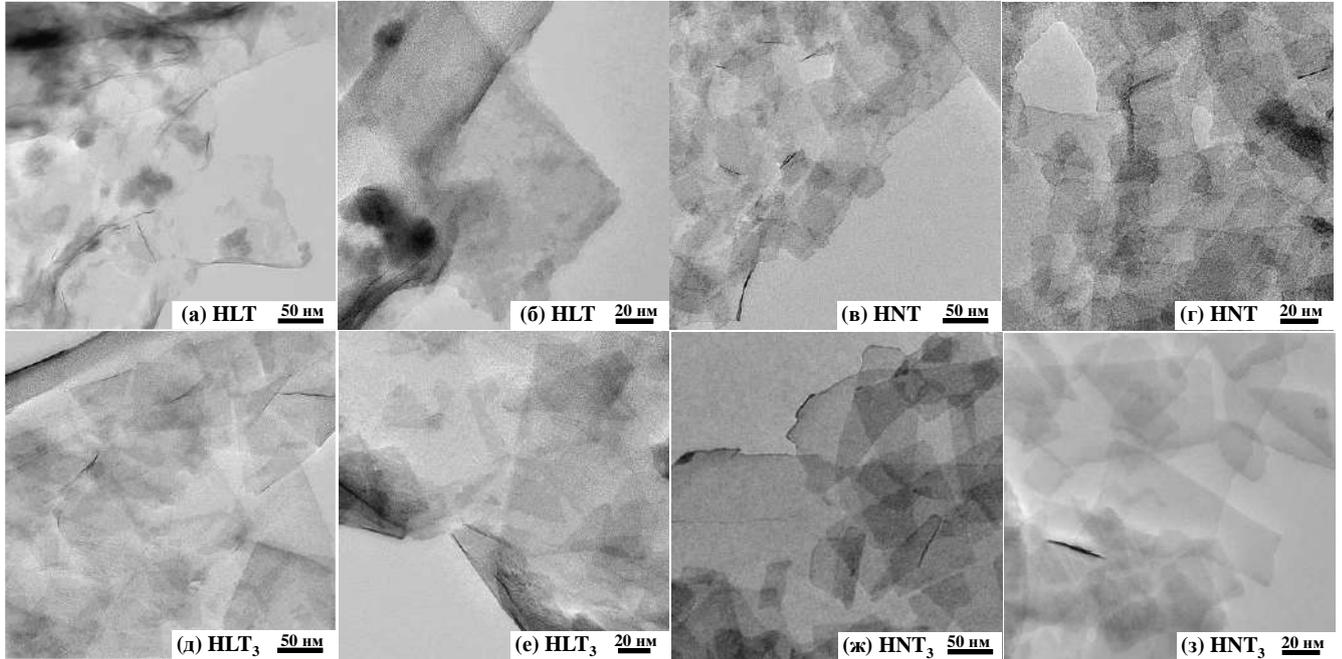


Рис. 67. Изображения ПЭМ нанослоёв титанатов

Исследование нанослоёв методом локальной электронной дифракции (рис. 68) позволило идентифицировать основные межплоскостные расстояния в их структуре, приблизительно равные 2.62–2.74 Å, 1.86–1.94 Å и 1.31–1.37 Å. С использованием базы Международного центра дифракционных данных (ICDD) было установлено, что найденные расстояния относятся к семействам кристаллографических плоскостей с индексами (110), (020) и (220), соответственно. Также методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа было подтверждено соотношение катионов $L_n : Ti$ в нанесённых на кремниевые подложки нанослоях, равное 1 : 1 для однослойных образцов и 2 : 3 для трёхслойных. Таким образом, структура и состав перовскитных блоков в процессе жидкофазного расщепления титанатов сохраняются.

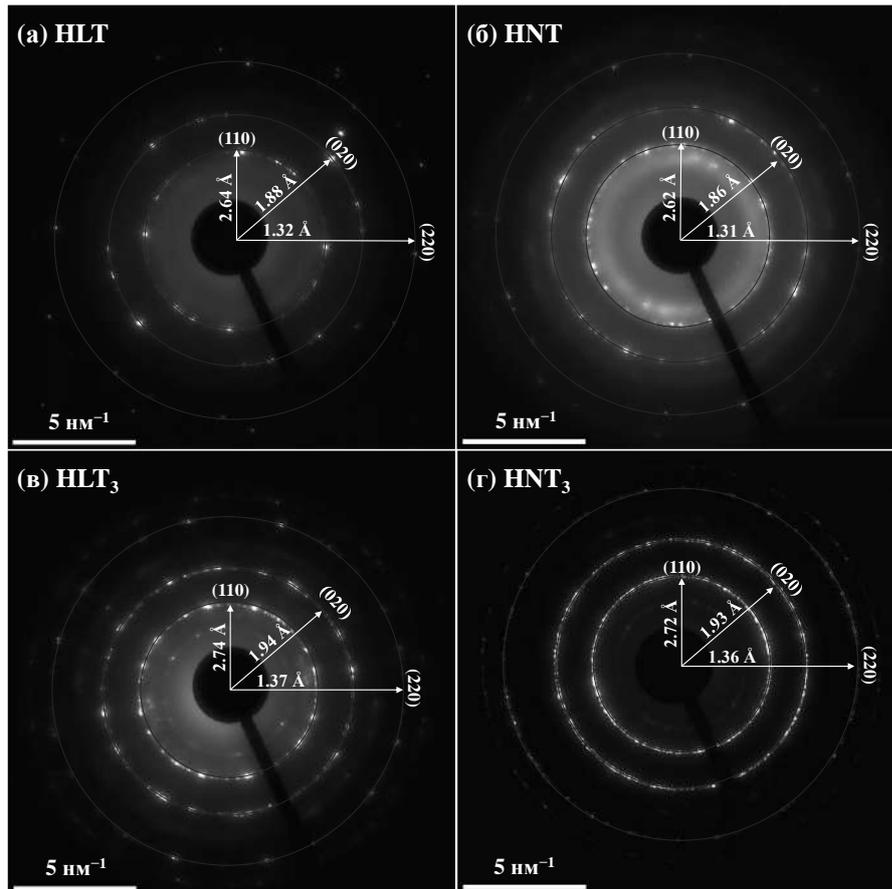


Рис. 68. Картины локальной электронной дифракции нанослоёв титанатов

Методом АСМ было показано (рис. 69), что преобладающая толщина нанесённых на подложки нанослоёв составляет 2.0–2.5 нм и приблизительно соответствует толщине титанатного монослоя (двух перовскитных блоков с толщиной $n = 1$ октаэдр, разделённых Ln-содержащим пространством, в случае однослойных титанатов и одного перовскитного блока с толщиной $n = 3$ октаэдра в случае трёхслойных). В то же время двуслойные наночастицы толщиной 4.0–4.5 нм, содержащие неразделённое межслоевое пространство, были обнаружены в значительно меньшем количестве.

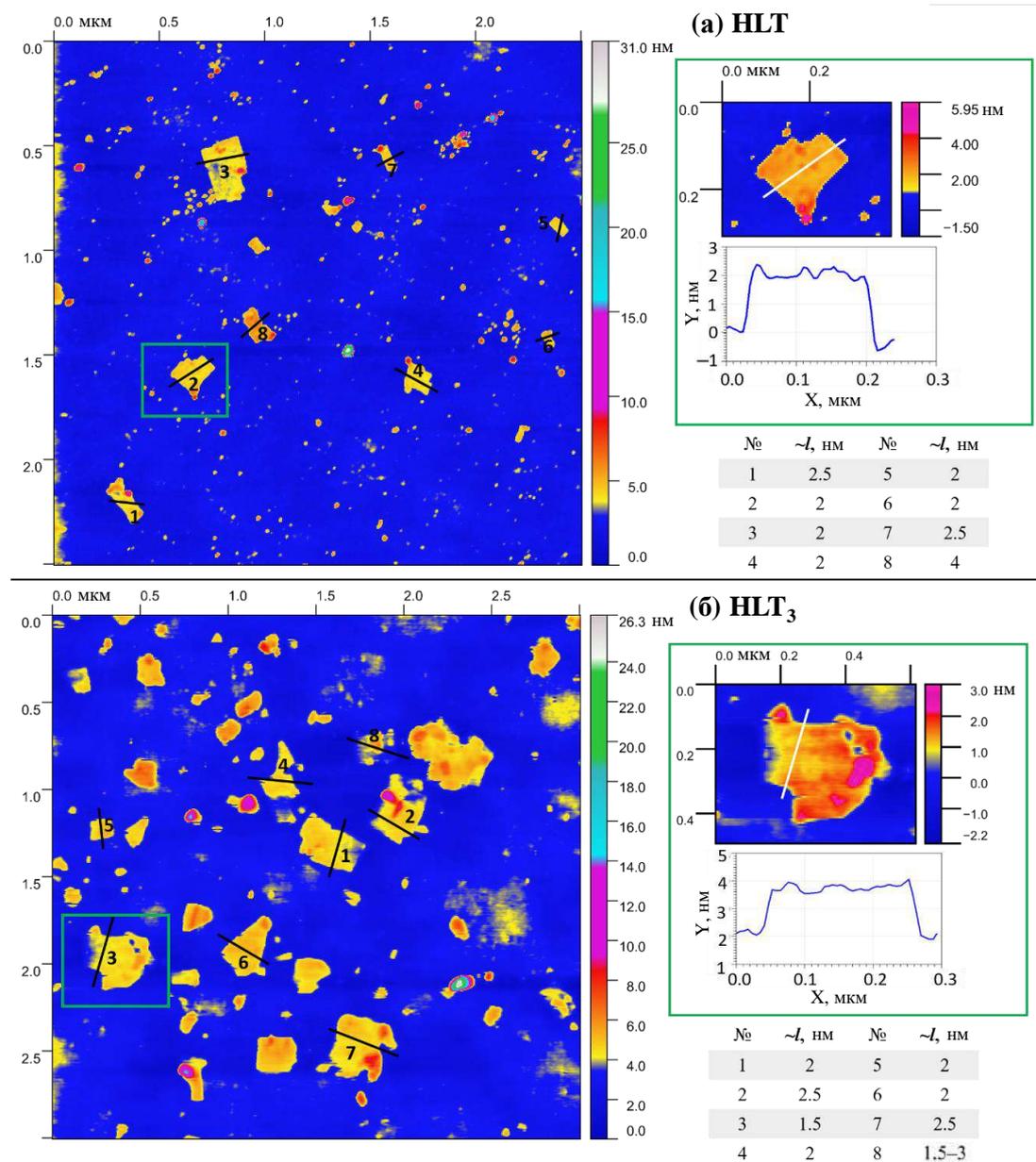


Рис. 69. Профили АСМ нанослоёв титанатов на кремниевых подложках

3.4.3.2. Структура и состав пересобранных нанослоёв

Помимо исходных нанослоёв титанатов в ТВАОН-содержащих суспензиях (NSs) для фотокаталитических исследований были также получены их пересобранные формы. Пересборка проводилась двумя методами: непосредственным вакуумным фильтрованием исходных суспензий (filtered NSs) и осаждением взвешенных частиц за счёт подкисления среды соляной кислотой (HCl-restacked NSs). При этом прямое фильтрование оказалось значительно менее удобным с точки зрения временных затрат подходом к выделению нанослоёв, чем их флокуляция под действием кислоты. Было отмечено, что в первом случае нанослои быстро засоряют поры мембранного фильтра, вызывая резкое снижение

скорости фильтрации уже в первые минуты процесса. Во втором случае, напротив, подкисление суспензии приводит к образованию хлопьевидных агрегатов нанослоёв, которые быстро осаждаются на фильтре и в то же время практически не снижают его проходимость, что позволяет выделить из суспензий достаточное количество пересобранного образца за сравнительно короткое время. По всей видимости, это и обуславливает широкое использование осаждения сильными электролитами как метода выделения перовскитных нанослоёв в доступной литературе. Однако, как будет показано далее, способ пересборки существенно влияет на свойства конечных образцов, включая их фотокаталитическую активность.

Первичная характеристика пересобранных титанатов была проведена с использованием рентгенодифракционного анализа (рис. 70). Было установлено, что в процессе расщепления и пересборки обоими способами на дифрактограммах образцов сохраняются положения рефлексов (110) и (020), отвечающих структуре перовскитного блока, а также остаётся относительно неизменным параметр решётки a (табл. 17). В то же время пересобранные титанаты отличаются от исходных протонированных соединений уширением дифракционных максимумов (главным образом (00х)), что обуславливается существенно более низкой упорядоченностью в укладке перовскитных слоёв, а также меньшим размером частиц. Также обе формы пересобранных нанослоёв характеризуются выраженным сдвигом рефлексов (00х) в малоугловую область и, соответственно, формально большим межслоевым расстоянием по сравнению с протонированными образцами (табл. 17). Данное наблюдение указывает на существование некоторых факторов, препятствующих сужению межслоевого расстояния до характерной для протонированных форм величины, таких как присутствие между слоёв катионов TVA^+ и молекул воды. Более того, агрегаты фильтрованных нанослоёв обладают большей шириной межслоевого пространства, чем осаждённые соляной кислотой аналоги, что особенно заметно в случае трёхслойных титанатов.

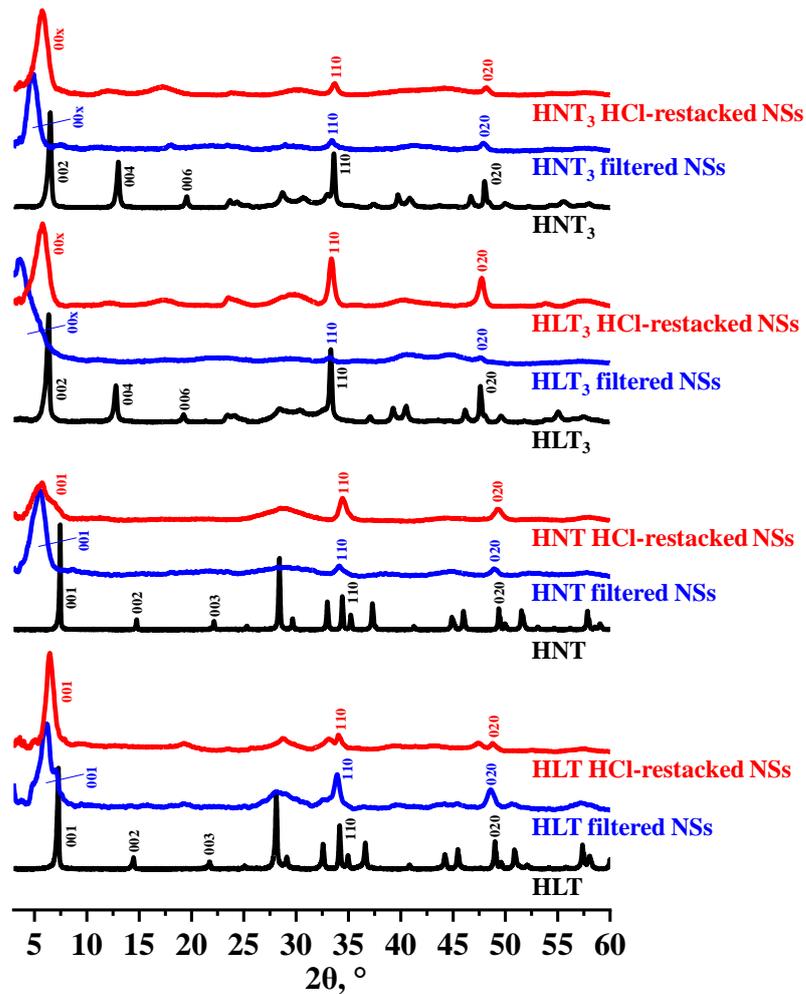


Рис. 70. Рентгеновские дифрактограммы протонированных титанатов и их пересобранных нанослоёв

Табл. 17. Характеризация протонированных титанатов и их пересобранных нанослоёв: параметры решётки в тетрагональной сингонии a , c , межслоевые расстояния d , количественные составы в виде $H_{1-x}LnTiO_4 \cdot xTVA \cdot yH_2O$ и $H_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot xTVA \cdot yH_2O$, удельные площади поверхности S

Образец	Структурные параметры, Å			Состав		S , м ² /г
	a	c	d	x	y	
HLT	3.71	12.2	12.2	—	0.10	9.7
HLT filtered NSs	≈3.7	≈14.5	≈14.5	0.05	0.40	54
HLT HCl-restacked NSs	≈3.7	≈14.0	≈14.0	0.02	0.40	73
HNT	3.68	12.1	12.1	—	0.10	8.6
HNT filtered NSs	≈3.7	≈16.5	≈16.5	0.05	0.45	64
HNT HCl-restacked NSs	≈3.7	≈16.0	≈16.0	0.01	0.75	85
HLT ₃	3.79	27.2	13.6	—	0.20	3.2
HLT ₃ filtered NSs	≈3.8	≈24.0	≈24.0	0.20	0.60	21
HLT ₃ HCl-restacked NSs	≈3.8	≈15.5	≈15.5	0.02	1.10	60
HNT ₃	3.78	27.2	13.6	—	0.20	3.1
HNT ₃ filtered NSs	≈3.8	≈19.5	≈19.5	0.20	1.20	15
HNT ₃ HCl-restacked NSs	≈3.8	≈15.5	≈15.5	0.02	1.20	47

На спектрах КР пересобранных нанослоёв (рис. 71) наблюдаются основные колебательные моды, локализованные в титан-кислородных октаэдрах ($400\text{--}750\text{ см}^{-1}$) и в слое $(\text{LnO})_2$ ($270\text{--}320\text{ см}^{-1}$, только для однослойных образцов), что вкуче с приведёнными ранее данными электронной и рентгеновской дифракции подтверждает сохранение перовскитной структуры в ходе жидкофазного расщепления и пересборки. Исключением является полоса колебаний связей $\text{Ti}\text{--}\text{O}$, направленных в химически активное межслоевое пространство ($\approx 835\text{ см}^{-1}$ для HLT , HNT и $\approx 820\text{ см}^{-1}$ для HLT_3 , HNT_3), частота которых наиболее чувствительна к его составу. При переходе от протонированных титанатов к их пересобранным формам данная полоса расщепляется на две новые: ≈ 775 и $\approx 890\text{ см}^{-1}$ для фильтрованных нанослоёв HLT (HNT), ≈ 780 и $\approx 905\text{ см}^{-1}$ для осаждённых кислотой нанослоёв HLT (HNT), ≈ 760 и $\approx 900\text{ см}^{-1}$ для фильтрованных HLT_3 (HNT_3), ≈ 765 и $\approx 910\text{ см}^{-1}$ для осаждённых кислотой HLT_3 (HNT_3). Указанное расщепление, по-видимому, связано с изменением окружения межслоевых кислородных вершин перовскитных октаэдров. При этом соответствующие полосы фильтрованных нанослоёв смещены на $5\text{--}15\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область относительно аналогичных полос образцов, осаждённых кислотой, что может быть обусловлено более сильной ассоциацией кислородных вершин с межслоевыми компонентами в первом случае. Более того, спектры КР подтверждают присутствие в агрегатах фильтрованных нанослоёв катионов TVA^+ , обуславливающих расширение межслоевого пространства и, вероятно, вышеупомянутое расщепление полосы $\text{Ti}\text{--}\text{O}$. В частности, на спектрах наблюдаются сигналы, соответствующие валентным колебаниям $\text{C}\text{--}\text{N}$ ($\approx 1040\text{ см}^{-1}$) и $\text{C}\text{--}\text{H}$ ($2820\text{--}3050\text{ см}^{-1}$), а также деформационным $\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{H}$ ($\approx 1130\text{ см}^{-1}$), $\text{C}\text{--}\text{N}\text{--}\text{C}$ ($\approx 1450\text{ см}^{-1}$) и $\text{H}\text{--}\text{C}\text{--}\text{H}$ (≈ 1310 и $\approx 1450\text{ см}^{-1}$). По всей видимости, катионы TVA^+ достаточно прочно адсорбируются на перовскитных нанослоях и сохраняются в заметном количестве даже после тщательной промывки образцов избытком горячей воды. При этом вышеуказанные полосы более интенсивны в спектрах фильтрованных нанослоёв трёхслойных титанатов, что указывает на большее содержание катионов TVA^+ в данных образцах. На спектрах осаждённых кислотой нанослоёв, напротив, полосы колебаний органического компонента едва заметны и сопоставимы по интенсивности с полосами воды, являющейся крайне слабым рамановским рассеивателем, что указывает на существенно меньшие количества остаточных катионов TVA^+ в образцах.

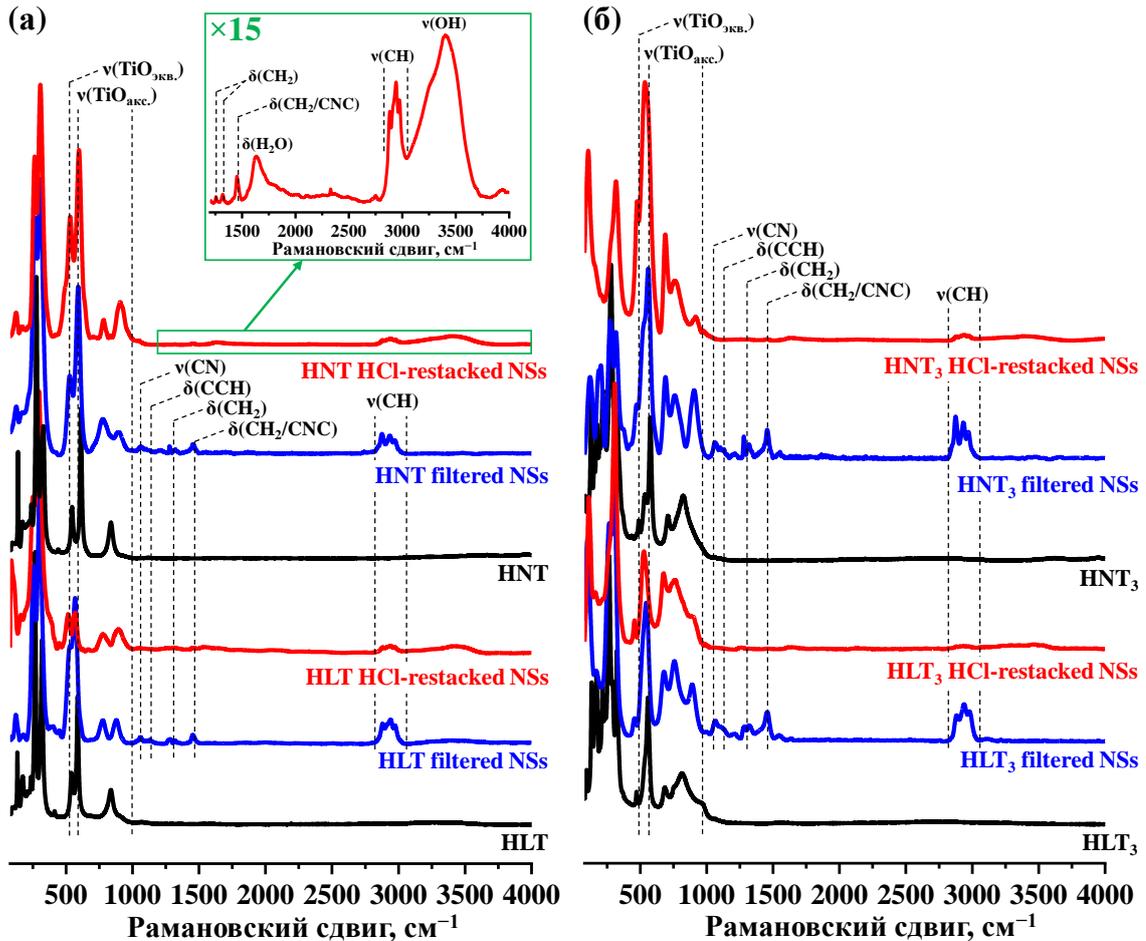


Рис. 71. Спектры КР протонированных титанатов и их пересобранных нанослоёв

Количества тетрабутиламмония и воды в пересобранных титанатах определялись по данным СНН-анализа и термогравиметрии. Было установлено, что фильтрованные нанослои демонстрируют заметно большие массопотери при термолизе, чем осаждённые кислотой (рис. 72). Содержание катионов ТВА⁺ на формульную единицу фильтрованных нанослоёв составляет 0.05 и 0.20 для однослойных и трёхслойных титанатов, соответственно, а в случае осаждённых кислотой аналогов оно не превышает 0.01–0.02 (табл. 17), что согласуется с ранее отмеченной разницей в межслоевом расстоянии и интенсивности полос колебаний ТВА⁺ на спектрах КР. При этом все пересобранные образцы также содержат заметные количества адсорбированной и/или интеркалированной в межслоевые промежутки воды (0.40–1.20 молекулы на единицу титаната). Таким образом, фильтрованные нанослои в некотором смысле могут рассматриваться как гибридные органо-неорганические материалы с прочно связанными катионами ТВА⁺ в своём составе. Осаждённые кислотой нанослои, напротив, практически лишены остаточного органического компонента, который, по-видимому,

вымывается в форме хлорида тетрабутиламмония при подкислении суспензий и последующей промывке образцов.

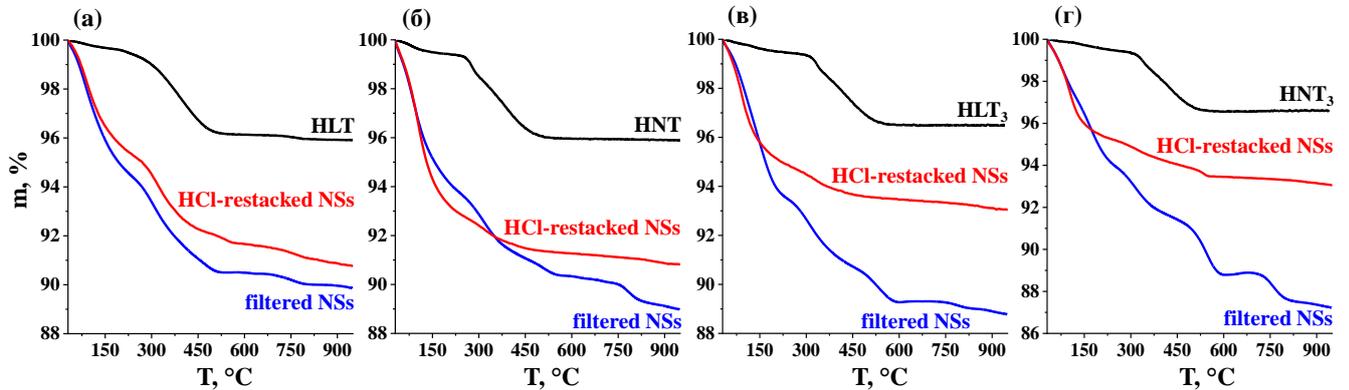


Рис. 72. Термогравиметрические кривые протонированных титанатов и их пересобранных нанослоёв, полученные в атмосфере синтетического воздуха

3.4.3.3. Область светопоглощения и потенциалы краёв зон

Исследование пересобранных титанатов методом спектроскопии диффузного отражения с преобразованием Кубелки-Мунка (рис. 73) показало, что расщепление и пересборка сопровождаются некоторым уменьшением оптической ширины запрещённой зоны E_g , позволяя фотокатализаторам на основе нанослоёв задействовать более широкий диапазон излучения для осуществления целевых реакций (табл. 18). Так, при расщеплении титанатов HNT и HNT₃ величина E_g понижается с 3.47–3.48 до 3.22 эВ, благодаря чему их нанослои формально способны использовать в фотокатализе свет с длинами волн до 385 нм, тогда как длинноволновой край собственного поглощения исходных протонированных форм составляет лишь 356–357 нм. Наблюдаемое расширение диапазона светопоглощения, по-видимому, обуславливается небольшим сдвигом потолка валентной зоны E_v при трансформации межслоевого пространства во внешнюю поверхность, тогда как дно зоны проводимости E_c сохраняет своё отрицательное значение (табл. 18).

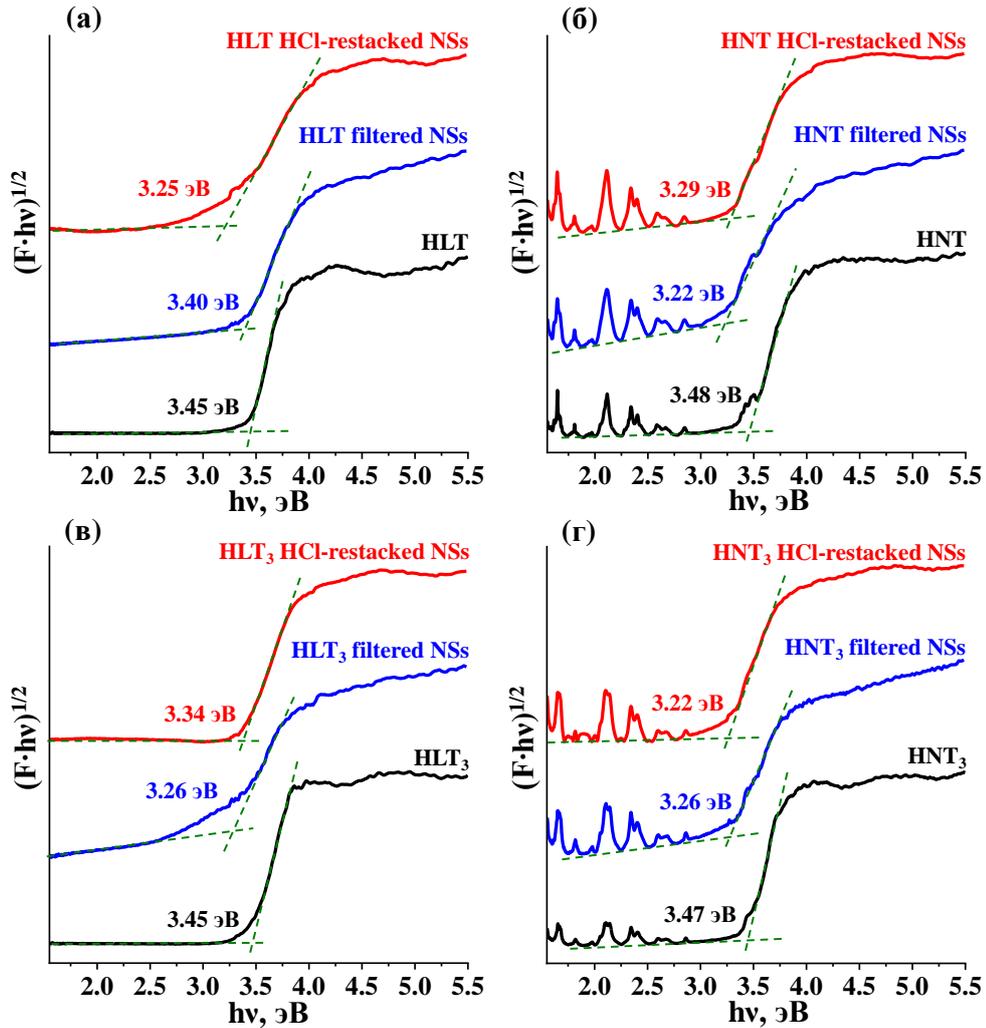


Рис. 73. Графики Кубелки-Мунка для протонированных титанатов и их пересобранных нанослоёв

Табл. 18. Характеризация протонированных титанатов и их пересобранных нанослоёв: диапазон собственного поглощения (оптическая ширина запрещённой зоны E_g , длинноволновой край поглощения λ_{\max}), приблизительные потенциалы краёв энергетических зон (потолка валентной зоны E_V и дна зоны проводимости E_C) относительно СВЭ, максимумы λ_{lum} и средние времена жизни τ люминесценции при возбуждении на длине волны 265 нм

Образец	Поглощение		Края зон (\approx)		Люминесценция	
	E_g , эВ	λ_{\max} , нм	E_V , В	E_C , В	λ_{lum} , нм	τ , мкс
HLT	3.45	359	3.0	-0.5	360	4.70
HLT filtered NSs	3.40	365	2.9	-0.5	420	0.0071
HLT HCl-restacked NSs	3.25	382	-	-	-	-
HNT	3.48	356	2.9	-0.6	360	4.77
HNT filtered NSs	3.22	385	2.6	-0.6	420	0.0042
HNT HCl-restacked NSs	3.29	377	-	-	-	-
HLT ₃	3.45	359	3.0	-0.5	370	4.73
HLT ₃ filtered NSs	3.26	380	2.8	-0.5	430	0.0081
HLT ₃ HCl-restacked NSs	3.34	371	-	-	430	0.0063
HNT ₃	3.47	357	2.9	-0.6	370	5.42
HNT ₃ filtered NSs	3.26	380	2.7	-0.6	430	0.0075
HNT ₃ HCl-restacked NSs	3.22	385	-	-	430	0.0058

3.4.3.4. Средние времена жизни люминесценции

В целях сравнения интенсивности излучательной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда пересобранные нанослои титанатов были исследованы методом люминесцентной спектроскопии с временным разрешением (табл. 18, рис. 74). Было показано, что расщепление и пересборка приводят к ещё более выраженному длинноволновому сдвигу максимумов люминесценции, возбуждаемой на длине волны 265 нм, чем межслоевая модификация длинноцепочечными алифатическими компонентами. Так, в случае однослойных титанатов максимумы смещаются с 360 к 420 нм, а в случае трёхслойных – с 370 к 430 нм. Средние времена жизни люминесценции τ в случае пересобранных образцов оказываются достаточно малы (0.0042–0.0081 мкс), одной из причин чего может являться относительно разупорядоченная природа соответствующих агрегатов, благоприятная для тушения люминесценции. При этом фильтрованные нанослои HLT приблизительно в 1.7 раза превосходят по времени жизни люминесценции аналогичные нанослои HNT, тогда как соответствующие различие между нанослоями HLT₃ и HNT₃ не превышает 1.1 раза. Следует особо отметить, что на время жизни люминесценции также влияет способ пересборки. В частности, фильтрованные нанослои HLT₃ (HNT₃) демонстрируют в 1.3 раза большую величину τ , чем осаждённые кислотой аналоги. С учётом этих данных меньшая скорость электрон-дырочной рекомбинации (и, при прочих равных условиях, большая фотокаталитическая активность) ожидается в случае La-содержащих нанослоёв, выделенных непосредственным фильтрованием.

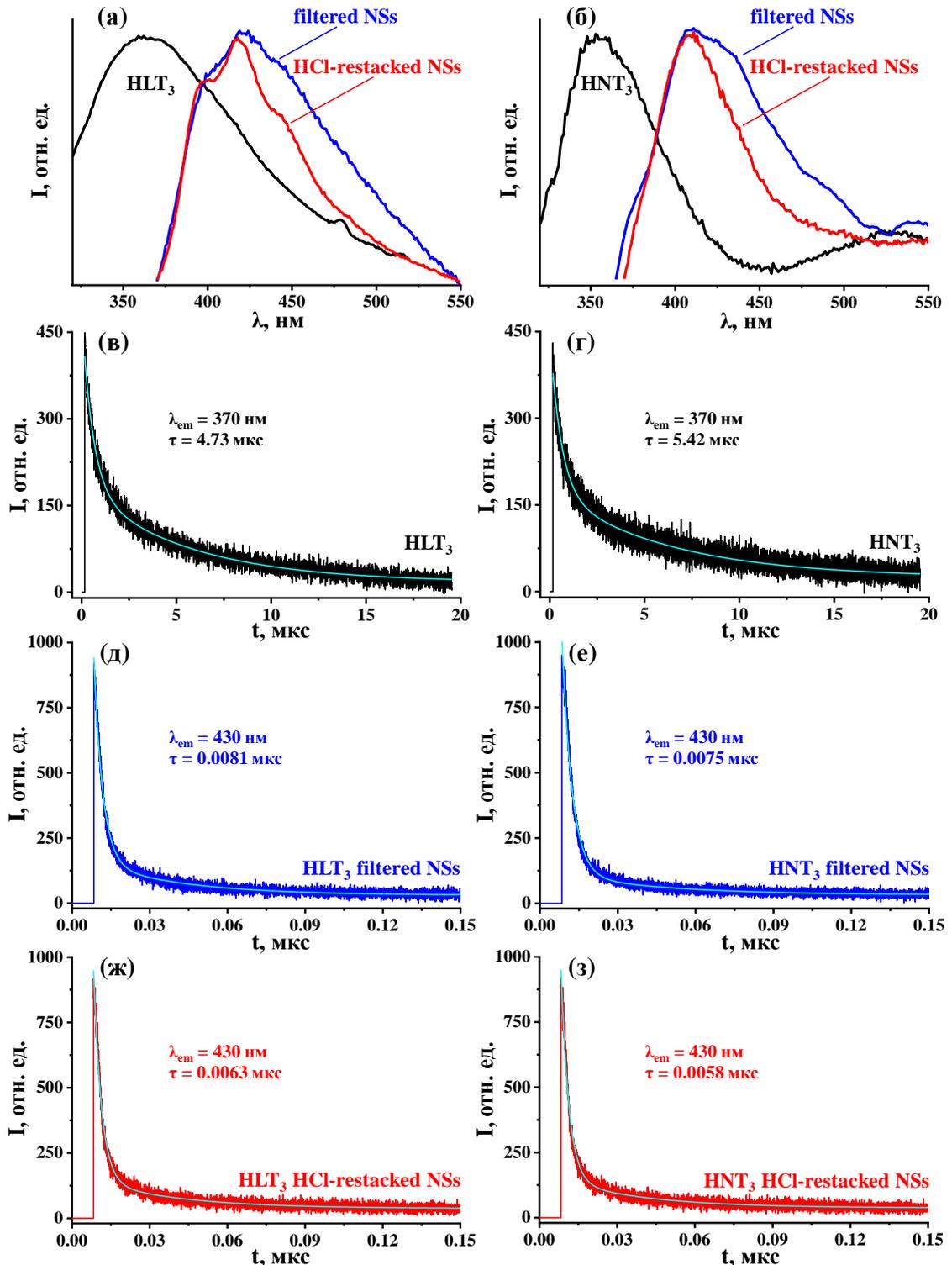


Рис. 74. Спектры люминесценции (а, б) и кривые её затухания (в–з) для протонированных титанатов и их пересобранных нанослоёв при возбуждении на длине волны 265 нм

3.4.3.5. Морфология, удельная площадь поверхности и диспергируемость

Морфология и удельная площадь поверхности пересобранных титанатов изучались методами СЭМ и БЭТ (рис. 75, табл. 17). Как уже отмечалось, порошки исходных протонированных титанатов состоят из цельных пластинчатых частиц с линейными

размерами 0.5–4 мкм и толщиной 200–600 нм. Их пересобранные аналоги, напротив, образованы искривлёнными перовскитными нанослоями с краями неправильной формы, собранными в агрегаты микрометровых размеров. Удельная площадь поверхности пересобранных титанатов достигает 85 м²/г и превышает найденную для протонированных форм (3–10 м²/г) до 19 раз, что крайне важно для применения соответствующих материалов в гетерогенном катализе и фотокатализе. При этом однослойные титанаты превосходят по величине удельной поверхности трёхслойные и на неё существенное влияние оказывает способ пересборки: в частности, осаждённые кислотой нанослои однослойных и трёхслойных титанатов обладают в 1.3 и 3 раза более развитой поверхностью, соответственно, чем их фильтрованные аналоги (табл. 17).

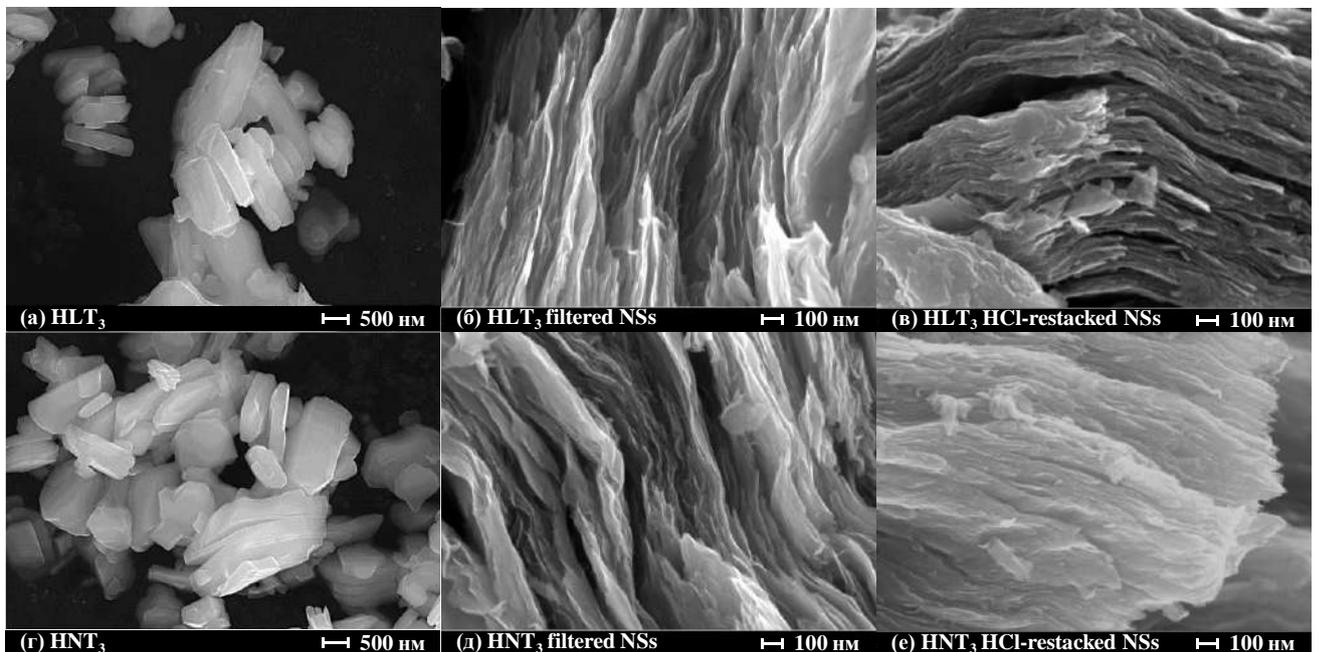


Рис. 75. Изображения СЭМ протонированных титанатов и их пересобранных нанослоёв

Размеры частиц двух форм пересобранных титанатов были дополнительно сравнены методом лазерной гранулометрии после диспергирования образцов в воде (рис. 76, а, б). Следует сразу отметить, что данный метод допускает лишь относительно грубое сравнение преобладающих размеров частиц между собой, однако не позволяет судить об их точной величине, поскольку используемая расчётная модель не адаптирована для пластинчатой морфологии образцов. Было показано, что распределения по размерам для фильтрованных нанослоёв смещены влево относительно распределений для осаждённых кислотой аналогов. С учётом этого следовало бы ожидать большую площадь удельной поверхности в случае титанатов, пересобранных непосредственным фильтрованием

суспензий, что формально не согласуется с результатами измерений по БЭТ (табл. 17). Вероятная причина этого кажущегося противоречия состоит в том, что удельная поверхность определялась для порошкообразных образцов, тогда как распределения частиц по размерам были получены после их диспергирования в воде. По-видимому, фильтрованные нанослои поддаются дезагрегации существенно легче, чем осаждённые кислотой, и, благодаря этому, обладают в среднем меньшими размерами (большой удельной поверхностью) в суспензиях.

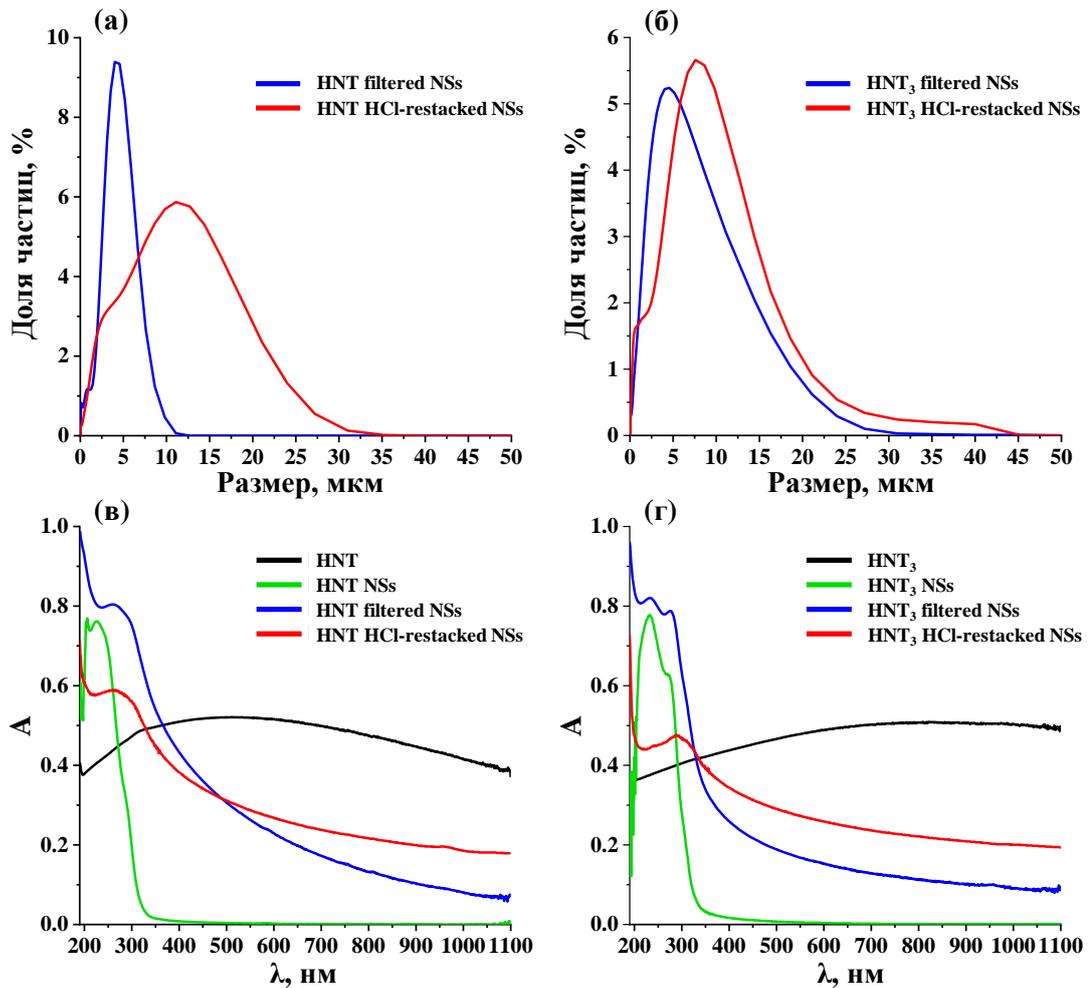


Рис. 76. Распределения по размерам пересобранных нанослоёв, полученные методом лазерной гранулометрии (а, б), а также спектры суспензий протонированных титанатов и трёх форм их нанослоёв (в, г)

Соотношение между преобладающими размерами частиц диспергированных протонированных титанатов, их исходных и пересобранных разными способами нанослоёв может быть также проиллюстрировано данными спектрофотометрического анализа соответствующих суспензий (рис. 76, в, г). Так, в случае протонированных титанатов наблюдается ненулевая оптическая плотность во всём спектральном диапазоне,

обусловленная интенсивным рассеянием Ми на их сравнительно крупных частицах. На спектрах суспензий исходных нанослоёв без пересборки, напротив, наблюдаются полосы лишь в области среднего ультрафиолета (200–340 нм), отвечающие суммарному рассеянию и поглощению взвешенными наночастицами, тогда как в более длинноволновом диапазоне оптическая плотность стремится к нулю. Спектры суспензий обеих форм пересобранных и повторно диспергированных нанослоёв представляют нечто среднее между спектрами протонированных титанатов и исходных нанослоёв: на них видны отчётливые максимумы в ультрафиолетовой области и в то же время сохраняется ненулевая оптическая плотность в остальной части спектра. Данный факт свидетельствует о том, что пересобранные титанаты занимают промежуточное положение по среднему размеру частиц между протонированными формами и исходными нанослоями без пересборки. При этом в случае фильтрованных нанослоёв спектральные максимумы в ультрафиолетовом диапазоне более чёткие, а оптическая плотность в более длинноволновой области более низкая, чем в случае осаждённых кислотой, что указывает на меньшие размеры частиц первых в диспергированном состоянии и согласуется с данными лазерной гранулометрии.

3.4.4. Фотокаталитическая активность нанослоёв в реакциях генерации водорода

Фотокаталитическая активность трёх форм расщеплённых титанатов (исходных, фильтрованных и осаждённых кислотой нанослоёв) тестировалась в реакциях выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола, а в случае трёхслойных соединений – дополнительно из 1% (мол.) водных растворов глюкозы, ксилозы, а также из чистой воды под ультрафиолетовым излучением. При этом рН среды суспензий нанослоёв, исследуемых без пересборки, доводился до значения ≈ 6 , характерного для протонированных титанатов.

3.4.4.1. Активность нанослоёв HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в 1% (мол.) водном растворе метанола

Примеры кинетических кривых фотокаталитического выделения водорода из водного раствора метанола в присутствии расщеплённых форм титанатов показаны на рис. 77, данные по их фотокаталитической активности сведены в табл. 19. Полученные кинетические графики в большинстве случаев линейны и свидетельствуют о сохранении

относительно постоянной скорости генерации водорода на протяжении всего времени измерения, а при отключении источника излучения выходят на плато.

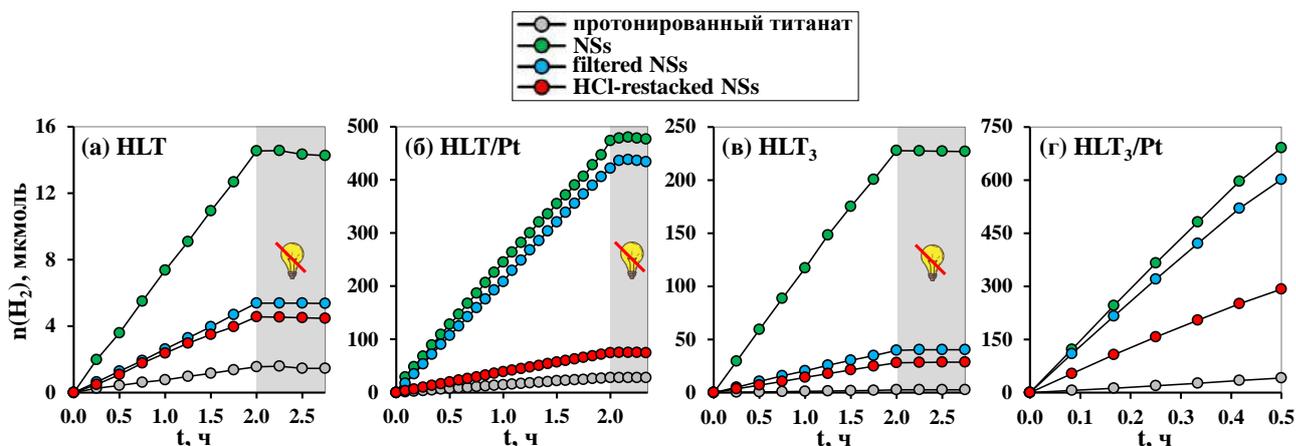


Рис. 77. Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола в присутствии протонированных титанатов HLT, HLT₃ и фотокатализаторов на основе их нанослоёв

Как уже отмечалось ранее, квантовая эффективность ϕ генерации водорода в присутствии немодифицированных протонированных форм титанатов сравнительно невелика: в случае обоих однослойных образцов HLT и HNT она составляет 0.010%, а в случае трёхслойных HLT₃ и HNT₃ – 0.017% и 0.027%, соответственно. После платинирования поверхности их активность заметно повышается, достигая значения $\phi = 0.19\%$ для HLT/Pt и $\phi = 1.14\%$ для HLT₃/Pt. Расщепление титанатов на нанослои сопровождается многократным возрастанием скорости генерации водорода из водного метанола (табл. 19). Так, исходные нанослои без пересборки превосходят по активности протонированные соединения до 88 раз и после модификации платиновым сокатализатором обеспечивают кажущуюся квантовую эффективность 3.72% (HLT), 0.12% (HNT), 14.2% (HLT₃) и 13.0% (HNT₃). При этом расщеплённый на нанослои титанат HLT демонстрирует наибольшую активность ($18.0 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, 3.72%) среди всех изученных на данный момент однослойных фаз Раддлесдена-Поппера $\text{A}^{\text{I}}\text{LnTiO}_4$. Фильтрованные нанослои рассматриваемых титанатов также проявляют достойный уровень фотокаталитической активности, превосходя протонированные формы до 15 раз и обеспечивая в платинированном состоянии квантовую эффективность целевой реакции 3.46% (HLT), 0.10% (HNT), 12.3% (HLT₃) и 5.39% (HNT₃). В то же время нанослои, выделенные распространённым в литературе методом осаждения кислотой, существенно уступают по активности фильтрованным аналогам, хотя в большинстве случаев и

оказываются эффективнее протонированных титанатов. После платинирования их поверхности кажущаяся квантовая эффективность генерации водорода достигает лишь 0.38% (HLT), 0.082% (HNT), 5.91% (HLT₃) и 3.70% (HNT₃).

Табл. 19. Фотокаталитическая активность протонированных титанатов и их нанослоёв в реакции выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола

Фотокатализатор	ω , мкмоль·ч ⁻¹	ω' , ммоль·ч ⁻¹ ·г ⁻¹	ϕ , %	k_{Pt}
HLT	0.73	0.029	0.010	–
HLT/Pt	14.2	0.57	0.19	19
HLT NSs	7.21	0.58	0.12	–
HLT NSs/Pt	225	18.0	3.72	31
HLT filtered NSs	2.71	0.11	0.045	–
HLT filtered NSs/Pt	209	8.36	3.46	77
HLT HCl-restacked NSs	2.27	0.091	0.023	–
HLT HCl-restacked NSs/Pt	37.2	1.49	0.38	16
HNT	0.73	0.029	0.010	–
HNT/Pt	6.23	0.25	0.083	8.5
HNT NSs	3.11	0.12	0.032	–
HNT NSs/Pt	11.2	0.45	0.12	3.6
HNT filtered NSs	0.94	0.038	0.010	–
HNT filtered NSs/Pt	9.91	0.40	0.10	11
HNT HCl-restacked NSs	0.51	0.020	0.005	–
HNT HCl-restacked NSs/Pt	7.95	0.32	0.082	16
HLT ₃	1.27	0.051	0.017	–
HLT ₃ /Pt	85.1	3.40	1.14	67
HLT ₃ NSs	112	4.48	1.16	–
HLT ₃ NSs/Pt	1370	54.8	14.2	12
HLT ₃ filtered NSs	19.6	0.78	0.20	–
HLT ₃ filtered NSs/Pt	1190	47.6	12.3	61
HLT ₃ HCl-restacked NSs	14.1	0.56	0.14	–
HLT ₃ HCl-restacked NSs/Pt	573	22.9	5.91	41
HNT ₃	2.00	0.080	0.027	–
HNT ₃ /Pt	69.0	2.76	0.92	35
HNT ₃ NSs	21.4	0.86	0.22	–
HNT ₃ NSs/Pt	1260	50.4	13.0	59
HNT ₃ filtered NSs	9.73	0.39	0.10	–
HNT ₃ filtered NSs/Pt	523	20.9	5.39	54
HNT ₃ HCl-restacked NSs	8.57	0.34	0.088	–
HNT ₃ HCl-restacked NSs/Pt	360	14.4	3.70	42

С наиболее перспективными фотокатализаторами на основе нанослоёв титанатов HLT₃ и HNT₃ были также проведены эксперименты по генерации водорода общей продолжительностью 12 ч (рис. 78), которые показали, что активность образцов при этом сохраняется более чем на 90% от исходного значения при условии восполнения количества израсходованного метанола в реакционном растворе.

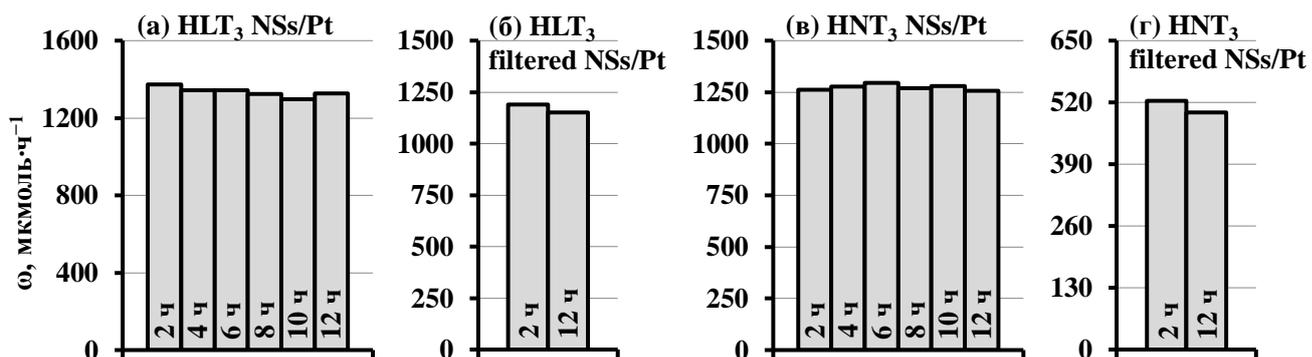


Рис. 78. Активность фотокатализаторов на основе нанослоёв HLT₃ и HNT₃ в 1% (мол.) водном растворе метанола в условиях длительного функционирования

В целом исследование нанослоёв титанатов показало, что большинство La-содержащих фотокатализаторов превосходит по активности Nd-содержащие аналоги, причём данное различие наиболее ярко выражено между платинированными материалами на основе однослойных соединений HLT и HNT. В частности, как исходные, так и пересобранные нанослои HLT обеспечивают в десятки раз большую эффективность получения водорода, чем нанослои HNT, несмотря на близость химического состава, ширины запрещённой зоны и меньшую удельную поверхность слоёв HLT в сравнении со слоями HNT. Подобное различие уже отмечалось в настоящей работе для органо-неорганических производных соответствующих титанатов. Как показано выше, фильтрованные нанослои HLT демонстрируют большее время жизни люминесценции, возбуждаемой в диапазоне собственного светопоглощения, чем аналогичные нанослои HNT, что может указывать на меньшую скорость рекомбинации электрон-дырочных пар в первых. Данный факт согласуется с неодинаковой фотокаталитической активностью пересобранных фильтрованием титанатов HLT и HNT, хотя и не объясняет в полной мере сильного различия в эффективности их платинирования (k_{Pt} в табл. 19). Фотокатализаторы на основе нанослоёв HLT₃ также в среднем превосходят по активности материалы на основе нанослоёв HNT₃, однако данное различие выражено существенно слабее. При этом, как и в случае органо-неорганических производных, расщеплённые трёхслойные титанаты оказываются во много раз более эффективными фотокатализаторами генерации водорода, чем однослойные. Одной из ключевых причин этого может выступать различная эффективность пространственного разделения фотогенерированных носителей заряда в структуре однослойных и трёхслойных перовскитных блоков, однако данное предположение не следует явным образом из измеренных времён жизни люминесценции и требует специальной проверки.

3.4.4.2. Активность нанослоёв $\text{H}_2\text{Lp}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в 1% (мол.) водных растворах глюкозы и ксилозы

Активность трёх форм нанослоёв трёхслойного титаната HLT_3 также тестировалась в процессах фотокаталитической переработки водных растворов глюкозы и ксилозы, являющихся типичными компонентами растительной биомассы (рис. 79, табл. 20). Было установлено, что нанослои титаната могут служить существенно более эффективными фотокатализаторами для получения водорода из растворов углеводов, чем исходная протонированная форма. При этом наибольшей активностью обладают пересобранные фильтрованием нанослои, а не исходные, показавшие максимальную эффективность в водном метаноле. Так, при переходе от протонированного титаната к фильтрованным нанослоям скорость генерации водорода из растворов глюкозы и ксилозы возрастает в 9.3 и 14 раз, а после платинирования поверхности слоёв достигается кажущаяся квантовая эффективность 3.6% и 4.4%, соответственно. В то же время осаждённые кислотой нанослои во всех случаях уступают по активности исходным и фильтрованным.

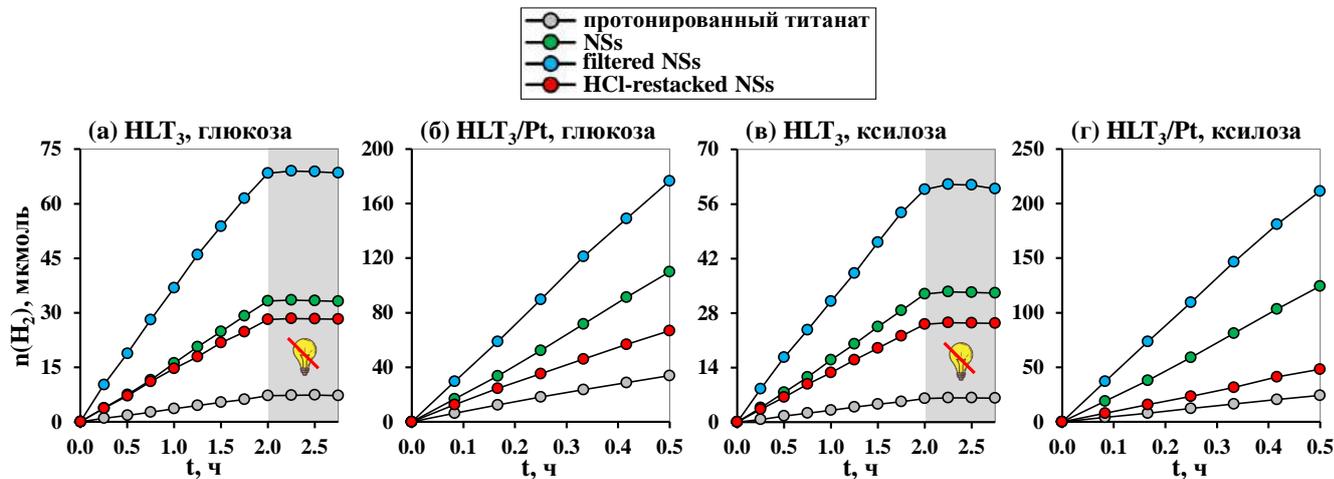


Рис. 79. Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода из 1% (мол.) водных растворов глюкозы и ксилозы в присутствии протонированного титаната HLT_3 и фотокатализаторов на основе его нанослоёв

Табл. 20. Фотокаталитическая активность протонированного титаната HLT₃ и его нанослоёв в реакциях выделения водорода из 1% (мол.) водных растворов глюкозы и ксилозы

	Фотокатализатор	ω , мкмоль·ч ⁻¹	ω' , ммоль·ч ⁻¹ ·г ⁻¹	ϕ , %	k_{Pt}
глюкоза	HLT ₃	3.60	0.14	0.060	–
	HLT ₃ /Pt	60.5	2.42	1.01	17
	HLT ₃ NSs	17.1	0.68	0.18	–
	HLT ₃ NSs/Pt	226	9.04	2.33	13
	HLT ₃ filtered NSs	33.5	1.34	0.34	–
	HLT ₃ filtered NSs/Pt	350	14.0	3.60	10
	HLT ₃ HCl-restacked NSs	14.0	0.56	0.14	–
	HLT ₃ HCl-restacked NSs/Pt	114	4.56	1.18	8
ксилоза	HLT ₃	3.06	0.12	0.051	–
	HLT ₃ /Pt	47.7	1.91	0.79	16
	HLT ₃ NSs	20.0	0.80	0.21	–
	HLT ₃ NSs/Pt	319	12.8	3.28	16
	HLT ₃ filtered NSs	42.7	1.71	0.44	–
	HLT ₃ filtered NSs/Pt	428	17.1	4.40	10
	HLT ₃ HCl-restacked NSs	12.5	0.50	0.13	–
	HLT ₃ HCl-restacked NSs/Pt	97.8	3.91	1.01	8

3.4.4.3. Активность нанослоёв H₂Ln₂Ti₃O₁₀ в воде

Несмотря на то, что энергоэффективное получение водорода из чистой воды по-прежнему остаётся серьёзным вызовом для большинства известных фотокатализаторов, расщепление титанатов HLT₃ и HNT₃ на нанослои позволило достигнуть достойных показателей скорости и кажущейся квантовой эффективности данной реакции (рис. 80, табл. 21). В присутствии наночастиц Pt как сокатализатора наибольшую активность продемонстрировали титанаты, пересобранные непосредственным фильтрованием суспензий нанослоёв: HLT₃ – 12.2 ммоль·ч⁻¹·г⁻¹ ($\phi = 3.15\%$) и HNT₃ – 5.68 ммоль·ч⁻¹·г⁻¹ ($\phi = 1.46\%$). Было показано, что кажущаяся квантовая эффективность генерации водорода из чистой воды в присутствии фильтрованных нанослоёв HLT₃ в 2 раза превосходит проявляемую платинированным аналогичным образом TiO₂ P25 Degussa, известным как один из наиболее высокоактивных фотокатализаторов разложения воды под ультрафиолетовым излучением.

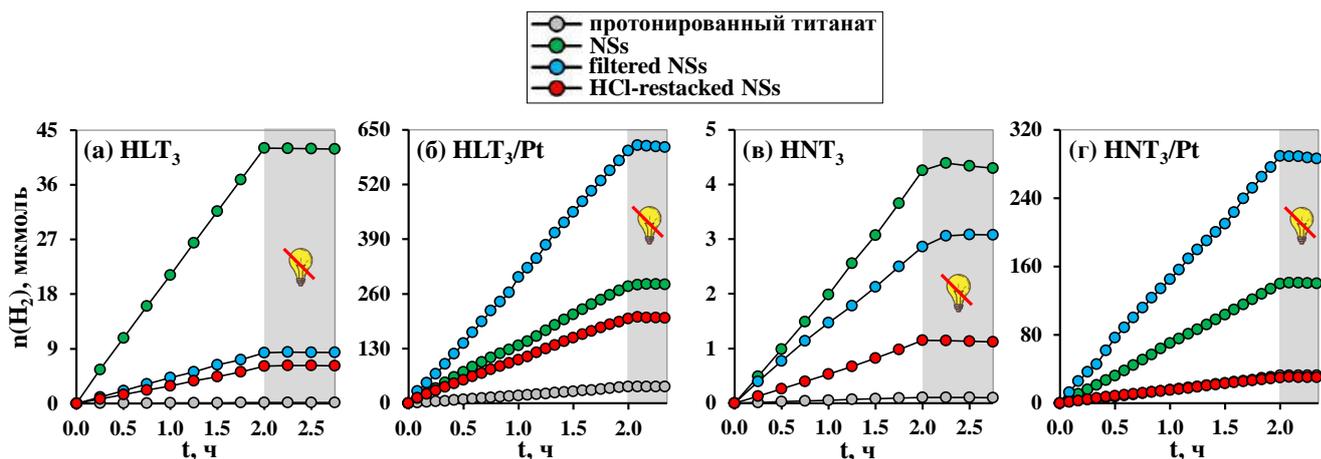


Рис. 80. Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода из воды в присутствии протонированных титанатов HLT_3 , HNT_3 и фотокатализаторов на основе их нанослоёв

Табл. 21. Фотокаталитическая активность протонированных титанатов и их нанослоёв в реакции выделения водорода из воды

Фотокатализатор	ω , $\mu\text{моль}\cdot\text{ч}^{-1}$	ω' , $\text{ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$	φ , %	k_{Pt}
HLT_3	0.08	0.003	0.002	—
HLT_3/Pt	19.7	0.79	0.32	246
HLT_3 NSs	20.9	0.84	0.21	—
HLT_3 NSs/Pt	139	5.56	1.42	6.7
HLT_3 filtered NSs	4.15	0.17	0.043	—
HLT_3 filtered NSs/Pt	305	12.2	3.15	73
HLT_3 HCl-restacked NSs	3.01	0.12	0.031	—
HLT_3 HCl-restacked NSs/Pt	98.6	3.94	1.02	33
HNT_3	0.05	0.002	0.001	—
HNT_3/Pt	15.9	0.64	0.26	318
HNT_3 NSs	2.10	0.084	0.022	—
HNT_3 NSs/Pt	70.6	2.82	0.73	34
HNT_3 filtered NSs	1.39	0.056	0.014	—
HNT_3 filtered NSs/Pt	142	5.68	1.46	102
HNT_3 HCl-restacked NSs	0.58	0.023	0.006	—
HNT_3 HCl-restacked NSs/Pt	15.0	0.60	0.15	26

3.4.5. Влияние метода пересборки на фотокаталитическую активность нанослоёв

Один из ключевых вопросов, изучавшихся в рамках настоящей работы, был связан с влиянием используемой формы нанослоёв (исходные, фильтрованные, осаждённые кислотой) на эффективность фотокаталитической генерации водорода из водно-органических растворов и чистой воды. Было установлено, что фотокаталитическая активность всех исследованных титанатов в водных растворах метанола, а также неплатинированных титанатов в воде монотонно уменьшается при переходе от исходных

нанослоёв к фильтрованным и затем к осаждённым кислотой (рис. 81, а, в). Наибольшая активность исходных нанослоёв, по всей видимости, обусловлена тем, что они обладают максимальной удельной площадью поверхности в реакционных суспензиях, тогда как пересборка неизбежно сопровождается агрегацией наночастиц и морфология последних не может быть полностью восстановлена при диспергировании пересобранного образца перед фотокатализом. Однако при работе в водных растворах глюкозы и ксилозы наиболее эффективными фотокатализаторами оказываются не исходные, а фильтрованные нанослои (рис. 81, б). Одна из возможных причин этого заключается в том, что активность исходных нанослоёв тестируется в суспензиях, содержащих наряду с целевым перерабатываемым веществом катионы TVA^+ . Последние, электростатически адсорбируясь на поверхности фотокатализатора, способны стерически лимитировать подвод к активным центрам относительно крупных молекул углеводов. При работе в водном метаноле данный эффект может не проявляться ввиду значительно меньшего размера молекул спирта, по-видимому, эффективно достигающих поверхности фотокатализатора несмотря на присутствие TVA^+ . Следует также отметить, что среди платинированных фотокатализаторов, исследованных в воде, максимальную эффективность тоже показали фильтрованные нанослои, хотя в отсутствие сокатализатора наиболее активными оказались исходные. Отмеченное различие гипотетически может быть вызвано негативным влиянием катионов TVA^+ на эффективность восстановления платинового сокатализатора при отсутствии в реакционном растворе метанола как дополнительного восстановителя, однако установить точную причину на основании имеющихся данных не представляется возможным.

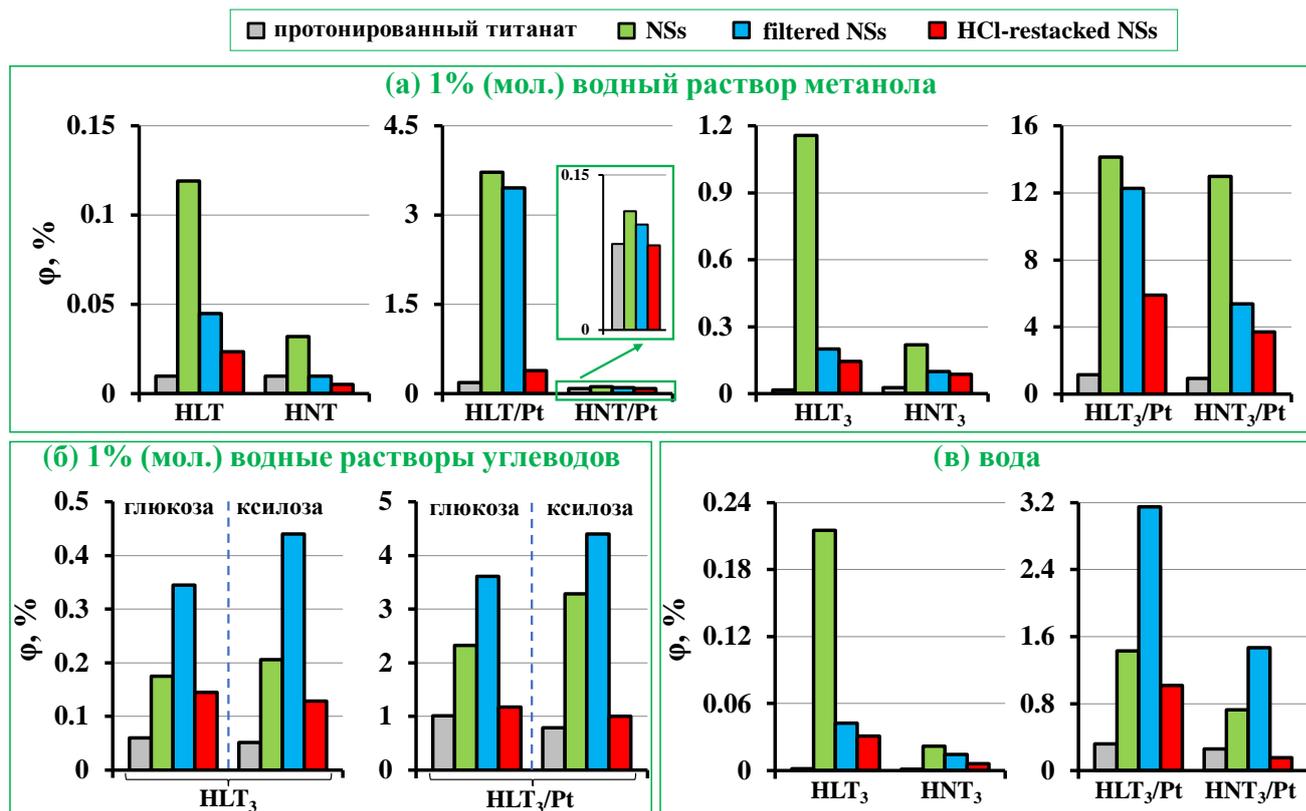


Рис. 81. Влияние используемой формы нанослоёв титанатов на кажущуюся квантовую эффективность фотокаталитического выделения водорода

Между тем среди пересобранных титанатов во всех без исключения случаях фильтрованные нанослои превосходят по фотокаталитической активности осаждённые соляной кислотой. Данный результат является несколько необычным для гетерогенного фотокатализа, поскольку пересобранные фильтрованием образцы обладают заметно меньшей удельной площадью поверхности по сравнению с осаждёнными кислотой, что могло бы обуславливать повышенную активность вторых (табл. 17). Однако, как уже отмечалось, измеренная удельная поверхность является характеристикой порошкообразных образцов, а фотокаталитическая активность – диспергированных в реакционном растворе. В соответствии с данными лазерной гранулометрии и спектрофотометрии фильтрованные нанослои в ходе ультразвуковой обработки перед фотокатализом претерпевают дезагрегацию существенно легче, чем осаждённые кислотой, что обуславливает меньшие размеры частиц (большую удельную поверхность) первых в конечных суспензиях и, соответственно, их повышенную фотокаталитическую активность. Также фильтрованные нанослои превосходят осаждённые кислотой аналоги по средним временам жизни люминесценции, возбуждаемой в диапазоне собственного поглощения (табл. 18), что косвенно свидетельствует о меньшей интенсивности

электрон-дырочной рекомбинации в первых. Более того, пересобранные фильтрованием титанаты, в отличие от осаждённых кислотой, представляют в некотором смысле гибридные органо-неорганические материалы с прочно адсорбированными катионами ТВА⁺ между перовскитными слоями. Поскольку в ходе приготовления реакционных суспензий полная дезагрегация пересобранных слоёв не происходит, в условиях фотокатализа данные образцы могут гипотетически функционировать как рассмотренные ранее аминопроизводные, обладая повышенной доступностью межслоевой зоны для молекул реагентов и, соответственно, большей фотокаталитической активностью, однако данный вопрос требует дальнейшего изучения.

Таким образом, широко распространённый в литературе метод выделения перовскитных нанослоёв подкислением исходных суспензий оказался наименее предпочтительным с точки зрения активности конечных фотокатализаторов в реакциях выделения водорода, несмотря на удобство практического применения.

3.4.6. Устойчивость и состав реакционных суспензий нанослоёв

Устойчивость реакционных суспензий расщеплённых титанатов к осаждению во время фотокаталитических исследований контролировалась по соотношению объёмной концентрации фотокатализатора в конце и начале каждого эксперимента (c_2/c_1) (рис. 82). Было установлено, что суспензии исходных нанослоёв после подкисления среды до $\text{pH} \approx 6$, несмотря на коагуляцию частиц (п. 3.4.2), хорошо сохраняют объёмную концентрацию дисперсной фазы при непрерывном перемешивании, реализованном в реакционной ячейке. Суспензии фотокатализаторов на основе исходных и фильтрованных нанослоёв в целом превосходят по устойчивости суспензии протонированных титанатов, что может быть обусловлено как меньшими размерами частиц расщеплённых образцов, так и присутствием на их поверхности катионов ТВА⁺, стерически осложняющих коагуляцию. В то же время выделенные подкислением исходных суспензий нанослои при повторном диспергировании образуют более грубодисперсные суспензии и в большей мере претерпевают осаждение на стенках реактора во время фотокатализа, несмотря на интенсивное перемешивание реакционной смеси на протяжении всех фотокаталитических измерений. Однако это не оказывает существенного влияния на скорость генерации водорода, которая в большинстве случаев стабильно сохраняется во время эксперимента.

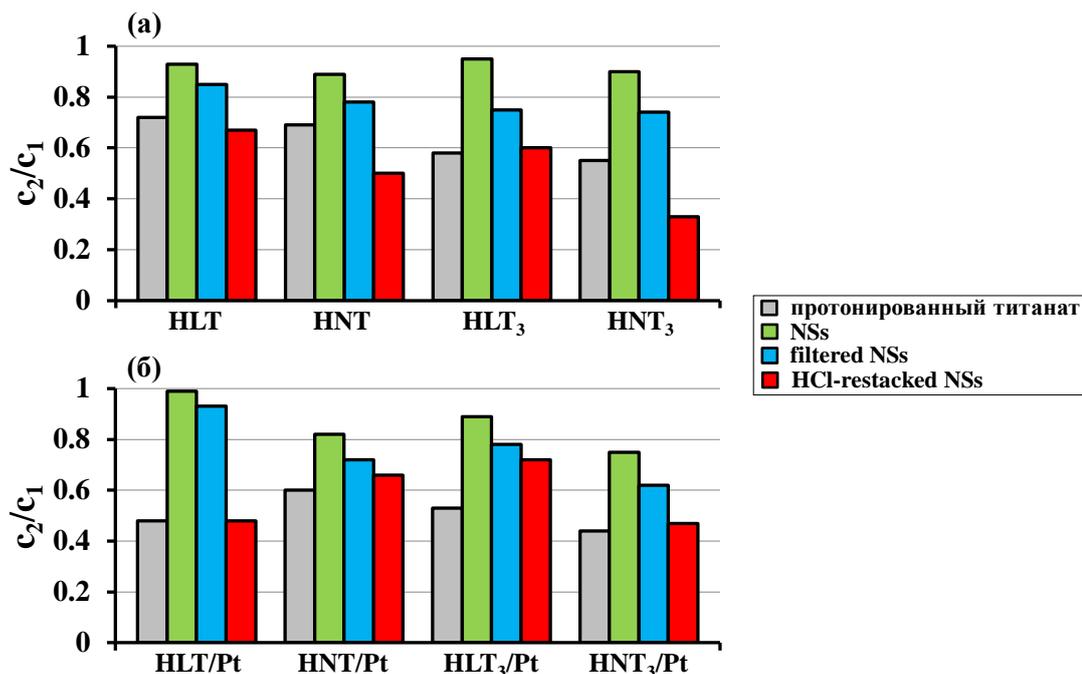


Рис. 82. Отношение фактических объёмных концентраций протонированных титанатов и фотокатализаторов на основе их нанослоёв в конце и начале стандартных фотокаталитических экспериментов в 1% (мол.) водном растворе метанола

Также было отмечено, что генерация водорода из водного метанола в присутствии наиболее активных фотокатализаторов на основе нанослоёв сопровождается понижением pH реакционного раствора с 6–7 до 3–4 за первые 2.5 ч облучения. Анализ конечных растворов методом спектроскопии КР показал, что, как и в случае органо-неорганических производных, одним из каналов протекания целевой реакции является окисление метанола до муравьиной кислоты, которая, в свою очередь, может реагировать в условиях фотокаталитического эксперимента с избытком спирта, образуя метилформиат.

3.4.7. Сравнение нанослоёв титанатов с нанослоями ниобатов $\text{NaNb}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$)

Наряду с фотокатализаторами на основе расщеплённых титанатов Раддлесдена-Поппера, рассмотренными в рамках настоящей работы, соискателем были получены и протестированы аналогичные материалы на основе нанослоёв трёхслойных ниобатов Диона-Якобсона $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (HCN_3) и $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (HSN_3) [247]. При этом прекурсорами для расщепления служили их гидратированные протонированные формы, а в остальном методология исследования полностью совпадала с используемой для расщеплённых титанатов.

Было установлено, что суспензии нанослоёв ниобатов при подкислении среды до нейтрального pH сохраняют агрегативную устойчивость, тогда как суспензии титанатов

претерпевают коагуляцию частиц. Несмотря на то, что в условиях непрерывного перемешивания объёмная концентрация последних хорошо сохраняется, вышеуказанный факт может в некоторой мере лимитировать фотокаталитическую активность исходных нанослоёв титанатов по сравнению с активностью нанослоёв ниобатов. В то же время физико-химические особенности пересобранных нанослоёв (фильтрованных и осаждённых соляной кислотой) для титанатов и ниобатов в целом идентичны. Так, при переходе от исходных оксидов к нанослоям наблюдается умеренное сужение запрещённой зоны, не превышающее по абсолютной величине 0.26 эВ. Фильтрованные нанослои в обоих случаях представляют органо-неорганические материалы с прочно связанными катионами TVA^+ . Их агрегаты характеризуются формально большим межслоевым расстоянием, увеличенными временами жизни люминесценции и лучшей диспергируемостью в водных средах, что обеспечивает меньшие размеры (более развитую поверхность) частиц во взвешенном состоянии, несмотря на меньшую величину удельной площади поверхности в порошкообразном виде. Осаждённые кислотой нанослои, напротив, практически лишены остаточных катионов TVA^+ , имеют меньшее межслоевое расстояние и демонстрируют более короткие времена жизни люминесценции. Несмотря на большую удельную площадь поверхности в порошкообразной форме, осаждённые кислотой нанослои хуже поддаются ультразвуковой дезагрегации и ввиду этого обладают в среднем большими размерами частиц (менее развитой поверхностью) в реакционных суспензиях. Как следствие, фотокаталитическая активность осаждённых кислотой нанослоёв во всех случаях оказывается ниже, чем выделенных фильтрованием. В то же время соотношение активности исходных и фильтрованных нанослоёв зависит от реакционного раствора: в водном метаноле наиболее активны нанослои титанатов и ниобатов без пересборки, а в водных растворах углеводов – фильтрованные.

Данные о скорости и кажущейся квантовой эффективности фотокаталитической генерации водорода в присутствии платинированных протонированных форм, а также наиболее высокоактивных форм нанослоёв титаната HLT_3 и ниобата HCN_3 представлены в виде столбчатых диаграмм на рис. 83. Как можно видеть, расщеплённый титанат заметно превосходит ниобат по скорости выделения водорода из водного метанола ($54.8 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ и $37.6 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$), однако несколько уступает ему по квантовой

эффективности (14.2% и 20.4%) ввиду разницы в ширине запрещённой зоны. В то же время более эффективными фотокатализаторами для переработки углеводов оказываются материалы на основе ниобата. В частности, активность последних в водных растворах глюкозы и ксилозы достигает $23.8 \text{ ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$ (9.83%) и $24.2 \text{ ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$ (10.0%), соответственно, тогда как активность нанослоёв титаната в тех же условиях составляет $14.0 \text{ ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$ (3.60%) и $17.1 \text{ ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$ (4.40%). Однако в реакции получения водорода из чистой воды безусловным лидером оказывается расщеплённый пересобраный титанат, демонстрирующий впечатляющую активность $12.2 \text{ ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$ (3.15%), тогда как соответствующий показатель для расщеплённого ниобата составляет лишь $5.74 \text{ ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$ (2.4%).

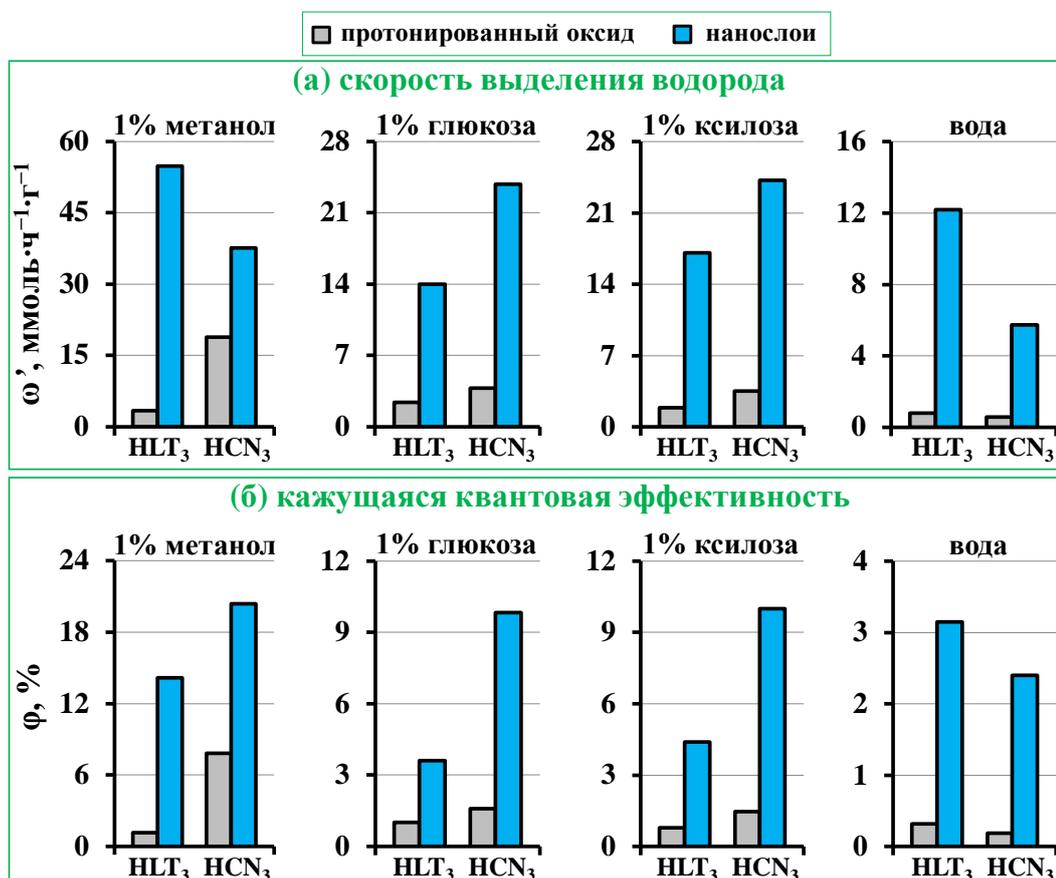


Рис. 83. Сравнение фотокаталитической активности платинированных протонированных форм и нанослоёв титаната HLT₃ и ниобата HCN₃ в реакциях выделения водорода

Таким образом, протестированные фотокатализаторы на основе нанослоёв титаната HLT₃ более перспективны для процессов получения водорода из водно-метанольных растворов и чистой воды, а материалы на основе нанослоёв ниобата HCN₃ – для фотокаталитической переработки растворённых в воде глюкозы и ксилозы.

3.5. Сравнительный анализ фотокатализаторов на основе органо-неорганических производных и нанослоёв слоистых перовскитоподобных оксидов

Подводя итог настоящей работе, следует подчеркнуть, что как межслоевая органическая модификация, так и расщепление на нанослои оказались действенными подходами к созданию новых высокоэффективных фотокатализаторов генерации водорода на основе ионообменных слоистых перовскитоподобных оксидов. На рис. 84 в форме столбчатых диаграмм представлены максимальные значения скорости и кажущейся квантовой эффективности соответствующей реакции в 1% (мол.) водных растворах метанола, глюкозы, ксилозы, а также в чистой воде, достигнутые в присутствии протонированных форм, а также наиболее высокоактивных фотокатализаторов на основе органо-неорганических производных и нанослоёв трёхслойных титанатов и ниобатов.

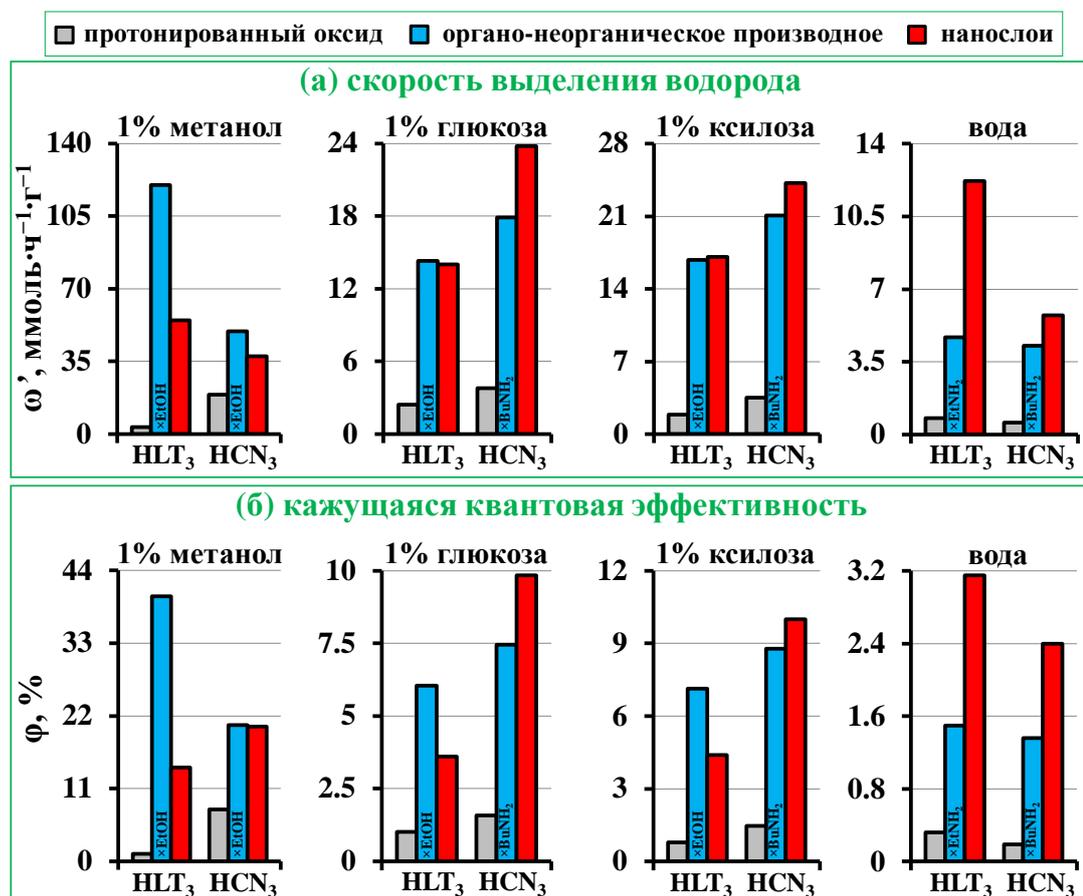


Рис. 84. Сравнение фотокаталитической активности платинированных протонированных форм, органо-неорганических производных и нанослоёв титаната HLT₃ и ниобата HCN₃ в реакциях выделения водорода

Было установлено, что среди аминных и спиртовых производных наибольшую активность после платинирования проявляют материалы с относительно короткоцепочечными межслоевыми модификаторами (этил- и *n*-бутиламин, этокси-

группы), а среди расщеплённых форм оксидов – нанослои без пересборки (в водном метаноле) и фильтрованные нанослои (в растворах углеводов и чистой воде). При этом важно отметить, что, несмотря на эффективность обеих стратегий улучшения фотокаталитических свойств, полученные фотокатализаторы имеют разные области потенциального применения. Так, при работе в водных растворах метанола безусловными лидерами по фотокаталитической активности являются органо-неорганические производные трёхслойных титанатов ($\text{HLT}_3 \times \text{EtNH}_2/\text{Pt}$ среди аминных и $\text{HLT}_3 \times \text{EtOH}/\text{Pt}$ среди спиртовых). При переходе к растворам глюкозы и ксилозы различие в активности органически модифицированных оксидов и нанослоёв становится менее выраженным, что, вероятно, связано с ограниченной доступностью межслоевого пространства первых для сравнительно крупных молекул углеводов, которые по стерическим причинам вступают в реакцию преимущественно на внешней поверхности фотокатализаторов. Наконец, наиболее перспективными для генерации водорода из чистой воды в отсутствие каких-либо жертвенных агентов оказываются фотокатализаторы на основе нанослоёв (в первую очередь, пересобранный фильтрованием титанат HLT_3).

В целом полученные данные свидетельствуют о том, что каталитические свойства межслоевой реакционной зоны не эквивалентны свойствам внешней поверхности, ввиду чего трансформация первой во вторую при расщеплении слоистых фотокатализаторов на нанослои не во всех случаях приводит к достижению уровня фотокаталитической активности, характерного для органо-неорганических производных, обладающих расширенным межслоевым пространством.

Более того, было показано, что эффективность генерации водорода в присутствии полученных фотокатализаторов может быть дополнительно увеличена за счёт дальнейшей оптимизации условий проведения реакции (в частности, увеличения концентрации органических субстратов и самого фотокатализатора), позволяющей в ещё большей степени раскрыть их потенциал.

Заключение

В рамках первой половины настоящей работы на примере титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) был систематически исследован новый высокоэффективный подход к повышению фотокаталитической активности слоистых перовскитоподобных оксидов – модификация межслоевого пространства ионно и ковалентно связываемыми органическими компонентами. Было показано, что в реакциях получения водорода из водно-органических растворов аминные и спиртовые производные титанатов превосходят по своей активности исходные протонированные соединения и «золотой стандарт» в фотокатализе TiO_2 P25 Degussa до 117 и 87 раз, соответственно, а после восстановления на поверхности наночастиц Pt как сокатализатора и оптимизации условий проведения реакции достигается скорость выделения водорода до $175 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ и кажущаяся квантовая эффективность до 58%. При этом скорость генерации водорода в присутствии наиболее активных органо-неорганических производных стабильно сохраняется на протяжении длительного времени несмотря на то, что интеркалированные амины и графтированные спирты претерпевают частичную или, в отдельных случаях, почти полную дегградацию уже при первых часах облучения реакционных суспензий. В связи с этим наблюдаемые на более поздних стадиях эксперимента фотокаталитические свойства присущи, строго говоря, не исходным органо-неорганическим соединениям, а продуктам их *in situ* трансформаций в условиях фотокатализа. При этом указанные продукты могут быть устойчивыми только в реакционной среде и не поддаваться выделению в индивидуальном виде. В то же время разные аминные и спиртовые производные проявляют неодинаковую фотокаталитическую активность, что позволяет утверждать, что конкретный органический модификатор действительно играет существенную роль в формировании конечного фотокатализатора. В целом органические компоненты значительно расширяют межслоевое пространство, рассматриваемое в качестве дополнительной реакционной зоны в фотокатализе, тем самым облегчая подвод реагентов к межслоевым реакционным центрам. По всей видимости, при частичной или даже почти полной дегградации отдельных органических модификаторов межслоевое пространство остаётся расширенным по крайней мере до тех пор, пока фотокатализатор находится в реакционной среде, что позволяет межслоевой реакционной зоне продолжать функционирование и объясняет сохранение высокой фотокаталитической активности.

Также на основе титаната $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ были успешно получены производные с ароматическими модификаторами, графтинг которых в межслоевом пространстве позволил добиться существенного уменьшения оптической ширины запрещённой зоны и проявления фотокаталитической активности не только под ультрафиолетовым, но и под чисто видимым излучением. Отдельные производные с ароматическими модификаторами продемонстрировали высокую устойчивость к фотодеградации межслоевого органического компонента и, соответственно, стабильное сохранение широкого диапазона светопоглощения в ходе фотокаталитического получения водорода. Таким образом, межслоевая органическая модификация оказалась высокоэффективным подходом к улучшению фотокаталитических свойств ионообменных слоистых перовскитоподобных оксидов, представляющим интерес для дальнейшего изучения как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

В рамках второй половины настоящей работы была разработана высокоэффективная методика жидкофазного расщепления титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с использованием их аминопроизводных в качестве прекурсоров, что открыло путь к созданию фотокатализаторов на основе их нанослоёв, ранее не описанных в литературе. Было показано, что расщеплённые титанаты превосходят по фотокаталитической активности исходные протонированные формы до 88 раз и после платинирования демонстрируют скорость и кажущуюся квантовую эффективность генерации водорода из водно-органических растворов до $54.8 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ и 14.2%, соответственно. Несмотря на достойный уровень проявляемой активности, нанослои титанатов в целом уступают наиболее активным органо-неорганическим производным тех же соединений, что ещё раз указывает на особую роль межслоевого пространства последних в фотокаталитическом процессе и его неэквивалентность внешней поверхности фотокатализатора. В то же время фотокатализаторы на основе нанослоёв титанатов демонстрируют явное преимущество перед органо-неорганическими производными в реакции получения водорода из чистой воды в отсутствие каких-либо жертвенных агентов. Более того, фотокаталитические свойства нанослоёв существенно зависят от используемой их формы. Так, в водных растворах метанола наибольшую активность проявляют исходные нанослои без пересборки, а в растворах углеводов – отфильтрованные после жидкофазного расщепления и диспергированные повторно. В то

же время нанослои, осаждённые кислотой, во всех случаях значительно уступают по активности исходным и фильтрованным несмотря на то, что данный подход к выделению перовскитных нанослоёв является на данный момент наиболее распространённым в литературе.

Сравнительный анализ фотокаталитических свойств вышеуказанных титанатов со свойствами ниобатов $AN_2Nb_3O_{10}$ ($A = Ca, Sr$), исследованных соискателем отдельно, позволил заключить, что отмеченные тенденции возрастания фотокаталитической активности при органической модификации и влияния используемой формы нанослоёв (исходные, фильтрованные, осаждённые кислотой) на эффективность получения водорода в целом являются общими для тех и других объектов и с большой долей вероятности носят универсальный характер для более широкого круга ионообменных слоистых перовскитоподобных оксидов. Выявленные при этом взаимосвязи между структурно-химическими особенностями соединений и проявляемой ими активностью имеют существенное значение для дальнейшего научно обоснованного создания новых высокоэффективных и долговечных фотокатализаторов.

Выводы

1. Успешно синтезировано и подробно охарактеризовано 60 органо-неорганических производных слоистых перовскитоподобных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), представляющих продукты интеркаляции первичных аминов, графтинга спиртов и ароматических соединений в межслоевом пространстве. Установлено, что органическая модификация приводит к значительному расширению межслоевого пространства, пропорциональному размеру внедряемых компонентов. В аминных производных между неорганической матрицей и органическим компонентом реализуется ионное связывание, в спиртовых и содержащих ароматические модификаторы – ковалентное. Полученные производные содержат в среднем 0.4 единицы органического компонента в расчёте на протон исходного титаната, а также некоторое количество интеркалированной воды;
2. Установлено, что при образовании аминных и спиртовых производных оптическая ширина запрещённой зоны титанатов изменяется незначительно, однако увеличивается среднее время жизни люминесценции, возбуждаемой в области собственного поглощения. Графтинг ароматических соединений приводит к выраженному сдвигу длинноволнового края поглощения в видимый диапазон;
3. Аминные и спиртовые производные титанатов систематически исследованы как фотокатализаторы генерации водорода из водно-органических смесей, а также чистой воды под ультрафиолетовым излучением. Показано, что органическая модификация межслоевого пространства является высокоэффективным подходом к повышению фотокаталитической активности, кратность возрастания которой достигает 117 раз. Наиболее активным из полученных образцов является модифицированное платиной этанольное производное $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \times \text{EtOH}/\text{Pt}$, в присутствии которого скорость (кажущаяся квантовая эффективность) выделения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола достигает $120 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (40.1%);
4. Показано, что во многих случаях фотокаталитическая активность образцов в сериях аминных и спиртовых производных изменяется симбатно со степенью гидратации межслоевого пространства;

5. На примере выборочных органо-неорганических производных титанатов показано, что зависимости фотокаталитической активности от концентрации метанола, концентрации фотокатализатора и доли платинового сокатализатора проходят через максимум. При этом оптимизация указанных параметров позволяет достигнуть активности $175 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (58%);
6. Установлено, что наиболее активные производные титанатов могут также служить эффективными фотокатализаторами генерации водорода из 1% (мол.) водных растворов D-глюкозы и D-ксилозы, проявляя активность до $14.3 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (6.0%) и $16.8 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (7.0%), соответственно. При генерации водорода из чистой воды с использованием тех же производных достигается активность до $3.6 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (1.5%);
7. Показано, что межслоевые органические модификаторы аминных и спиртовых производных претерпевают частичную деградацию в ходе фотокатализа в водно-органических средах, однако это не сказывается на активности соответствующих образцов, которая стабильно сохраняется на протяжении длительного времени, причём водород действительно выделяется из реакционного раствора;
8. Установлено, что производные титанатов с ароматическими модификаторами способны функционировать как фотокатализаторы не только под ультрафиолетовым, но и под чисто видимым излучением. При этом наиболее активным и устойчивым является платинированное 4-фенилфенольное производное $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \times \text{PhPhOH}/\text{Pt}$, активность которого в реакции генерации водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола под чисто видимым светом составляет $0.82 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (0.041%);
9. Проанализированы возможные причины высокой фотокаталитической активности органо-неорганических производных. Основная из них состоит в том, что органические модификаторы расширяют межслоевую реакционную зону и тем самым существенно повышают её доступность для молекул реагентов. При этом, несмотря на частичную деградацию органических модификаторов, данная зона может оставаться расширенной по крайней мере до тех пор, пока фотокатализатор находится в реакционной среде, что и объясняет стабильно высокую активность;

10. Разработана и оптимизирована высокоэффективная методика жидкофазного расщепления титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) на нанослои в водном растворе гидроксида тетрабутиламмония, обеспечивающая концентрацию последних в суспензиях до 2.1 г/л и выход до 95%;
11. Успешно получены фотокатализаторы на основе исходных, а также пересобранных двумя различными методами (фильтрованием и осаждением кислотой) нанослоёв. Установлено, что расщепление с последующей пересборкой сопровождается уменьшением оптической ширины запрещённой зоны титанатов;
12. Установлено, что способ пересборки существенно влияет на физико-химические свойства нанослоёв. Фильтрованные нанослои, в отличие от осаждённых кислотой, содержат прочно связанные с поверхностью катионы тетрабутиламмония, демонстрируют увеличенные времена жизни люминесценции и легче диспергируются в водных средах, что обеспечивает большую величину удельной поверхности в суспензиях;
13. Фотокатализаторы на основе нанослоёв титанатов систематически исследованы в реакциях генерации водорода из водно-органических смесей, а также чистой воды под ультрафиолетовым излучением. Показано, что расщепление на нанослои приводит к увеличению активности титанатов до 88 раз. Наиболее перспективными являются платинированные фотокатализаторы на основе нанослоёв $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, активность которых в 1% (мол.) водных растворах метанола, D-глюкозы и D-ксилозы достигает $54.8 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (14.2%), $14.0 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (3.6%) и $17.1 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (4.4%), соответственно, а в чистой воде – $12.2 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (3.2%). При этом наибольшую активность в водном растворе метанола демонстрируют нанослои без пересборки, а в водных растворах углеводов – пересобранные фильтрованием. Нанослои, осаждённые кислотой, во всех случаях уступают по активности фильтрованным;
14. Установлено, что при прочих равных условиях фотокатализаторы на основе трёхслойных титанатов $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ существенно превосходят по активности образцы на основе однослойных соединений HLnTiO_4 ;

15. Показано, что фотокатализаторы на основе органо-неорганических производных титанатов наиболее перспективны для получения водорода из водно-органических смесей, в то время как фотокатализаторы на основе нанослоёв – из чистой воды.

Список литературы

1. Gupta A. et al. A review of hydrogen production processes by photocatalytic water splitting – from atomistic catalysis design to optimal reactor engineering // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47, № 78. P. 33282–33307.
2. Lin S. et al. Photocatalytic oxygen evolution from water splitting // *Adv. Sci.* 2021. Vol. 8, № 1. P. 23–25.
3. Lee D. E. et al. State-of-the-art review on photocatalysis for efficient wastewater treatment: attractive approach in photocatalyst design and parameters affecting the photocatalytic degradation // *Catal. Commun.* 2023. Vol. 183, № 106764.
4. Sharma S. et al. An overview on recent progress in photocatalytic air purification: metal-based and metal-free photocatalysis // *Environ. Res.* 2022. Vol. 214, № 113995.
5. Zuo C., Su Q., Yu L. Research progress in composite materials for photocatalytic nitrogen fixation // *Molecules*. 2023. Vol. 28(21), № 7277.
6. Fang S. et al. Photocatalytic CO₂ reduction // *Nat. Rev. Methods Prim.* 2023. Vol. 3, № 62.
7. Gisbertz S., Pieber B. Heterogeneous photocatalysis in organic synthesis // *ChemPhotoChem*. 2020. Vol. 4, № 7. P. 454.
8. Родионов И. А. Термодинамические основы гетерогенного фотокатализа. Санкт-Петербург: Любавич, 2017. 120 с.
9. Артемьев Ю. М., Рябчук В. К. Введение в гетерогенный фотокатализ. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 1999. 304 с.
10. Parmon V. N. Photocatalysis as a phenomenon: aspects of terminology // *Catal. Today*. 1997. Vol. 39, № 3. P. 137–144.
11. Matsuoka M. et al. Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production // *Catal. Today*. 2007. Vol. 122, № 1–2. P. 51–61.
12. Rodionov I. A., Zvereva I. A. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85, № 3. P. 248–279.
13. Cieřła P. et al. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2004. Vol. 224, № 1–2. P. 17–33.
14. Gaya U. I. Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. Dordrecht: Springer, 2014. 213 p.

15. Nadeem M.A. et al. An overview of the photocatalytic water splitting over suspended particles // *Catalysts*. 2021. Vol. 11(1), № 60.
16. Wood D. et al. An overview of photocatalyst immobilization methods for air pollution remediation // *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 391, № 123490.
17. Walter M. G. et al. Solar water splitting cells // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110, № 11. P. 6446–6473.
18. Emeline A. et al. Photo-induced processes in heterogeneous nanosystems. From photoexcitation to interfacial chemical transformations // *Int. J. Photoenergy*. 2001. Vol. 3, № 1.
19. Maruska H.P., Ghosh A.K. Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes // *Sol. Energy*. 1978. Vol. 20, № 6. P. 443–458.
20. Первухин О. К., Панов М. Ю., Рахимов В. И. Основы химической кинетики. Санкт-Петербург: Издательский дом Санкт-Петербургского гос. ун-та, 2012. 172 с.
21. Hoque M. A., Guzman M. I. Photocatalytic activity: experimental features to report in heterogeneous photocatalysis // *Materials*. 2018. Vol. 11(10), № 1990.
22. Daneshvar N., Salari D., Khataee A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2003. Vol. 157, № 1. P. 111–116.
23. Daneshvar N., Salari D., Khataee A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂ // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2004. Vol. 162, № 2–3. P. 317–322.
24. Daneshvar N. et al. Photocatalytic degradation of the herbicide erioglaucine in the presence of nanosized titanium dioxide: comparison and modeling of reaction kinetics // *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*. 2006. Vol. 41, № 8. P. 1273–1290.
25. Serpone N. et al. Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ζ_r // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1996. Vol. 94, № 2–3. P. 191–203.
26. Braslavsky S. E. et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011) // *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83, № 4. P. 931–1014.
27. Lu Q. et al. 2D transition-metal-dichalcogenide-nanosheet-based composites for

- photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution reactions // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, № 10. P. 1917–1933.
28. Kudo A., Kato H., Nakagawa S. Water splitting into H₂ and O₂ on new Sr₂M₂O₇ (M = Nb and Ta) photocatalysts with layered perovskite structures: factors affecting the photocatalytic activity // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104, № 3. P. 571–575.
 29. Kato H., Kudo A. Water splitting into H₂ and O₂ on alkali tantalate photocatalysts ATaO₃ (A = Li, Na, and K) // *J. Phys. Chem. B.* 2001. Vol. 105, № 19. P. 4285–4292.
 30. Do T. O., Mohan S. Editorial: Special issue on «Emerging trends in TiO₂ photocatalysis and applications» // *Catalysts.* 2020. Vol. 10(6), № 670.
 31. Scaife D. E. Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy // *Sol. Energy.* 1980. Vol. 25, № 1. P. 41–54.
 32. Do H. H. et al. Recent progress in TiO₂-based photocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review // *Arab. J. Chem.* 2020. Vol. 13, № 2. P. 3653–3671.
 33. Zhang H., Chen G., Li X. Synthesis and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped Bi₄Ti₃O₁₂ // *Solid State Ionics.* 2009. Vol. 180, № 36–39. P. 1599–1603.
 34. Piątkowska A. et al. C-, N- and S-doped TiO₂ photocatalysts: a review // *Catalysts.* 2021. Vol. 11(1), № 144.
 35. Leung C.-F., Lau T.-C. Organic photosensitizers for catalytic solar fuel generation // *Energy and Fuels.* 2021. Vol. 35, № 23. P. 18888–18899.
 36. Kim D., Dang V. Q., Teets T. S. Improved transition metal photosensitizers to drive advances in photocatalysis // *Chem. Sci.* 2023. Vol. 15, № 1. P. 77–94.
 37. Kochuveedu S. T. Photocatalytic and photoelectrochemical water splitting on TiO₂ via photosensitization // *J. Nanomater.* 2016. № 4073142.
 38. Maeda K. et al. Niobium oxide nanoscrolls as building blocks for dye-sensitized hydrogen production from water under visible light irradiation // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20, № 21. P. 6770–6778.
 39. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. Москва: Химия, 1990. 176 с.
 40. Kumar A. A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials // *Mater. Sci. Eng. Int. J.* 2017. Vol. 1, № 3. P. 106–114.

41. Emara M. M. et al. How does photocatalytic activity depend on adsorption, composition, and other key factors in mixed metal oxide nanocomposites? // *Colloids Interface Sci. Commun.* 2021. Vol. 40, № 100341.
42. Chen F. et al. Atomic-level charge separation strategies in semiconductor-based photocatalysts // *Adv. Mater.* 2021. Vol. 33, № 2005256.
43. Zhou L., Wang W., Zhang L. Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi_2MO_6 ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) photocatalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2007. Vol. 268, № 1–2. P. 195–200.
44. Jeong H. et al. Hydrogen production by the photocatalytic overall water splitting on $\text{NiO}/\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$: effect of preparation method // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2006. Vol. 31, № 9. P. 1142–1146.
45. Huang Y. et al. Hydrothermal synthesis of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and photocatalytic splitting of water // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 456, № 1–2. P. 364–367.
46. Amano F. et al. Correlation between surface area and photocatalytic activity for acetaldehyde decomposition over bismuth tungstate particles with a hierarchical structure // *Langmuir.* 2010. Vol. 26, № 10. P. 7174–7180.
47. Kaplin I. Y. et al. Template synthesis of porous ceria-based catalysts for environmental application // *Molecules.* 2020. Vol. 25(18), № 4242.
48. Maeda K., Mallouk T. E. Two-dimensional metal oxide nanosheets as building blocks for artificial photosynthetic assemblies // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2018. Vol. 92, № 1. P. 38–54.
49. Zhang P. et al. Effective charge carrier utilization in photocatalytic conversions // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49, № 5. P. 911–921.
50. West A. R. *Solid state chemistry and its applications.* Wiley, 2014. 556 p.
51. Shimodaira Y. et al. Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, № 36. P. 17790–17797.
52. Bi J. et al. Simple solvothermal routes to synthesize nanocrystalline Bi_2MoO_6 photocatalysts with different morphologies // *Acta Mater.* 2007. Vol. 55, № 14. P. 4699–4705.
53. Bai S. et al. Defect engineering in photocatalytic materials // *Nano Energy.* 2018. Vol. 53.

- P. 296–336.
54. Liao C. H., Huang C. W., Wu J. C. S. Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting // *Catalysts*. 2012. Vol. 2(4). P. 490–516.
 55. Wang H. et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 15. P. 5234–5244.
 56. Liu B. et al. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16, № 19. P. 8751–8760.
 57. Deletze E. et al. Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: photodegradation of nuclear fast red // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57, № 40. P. 18897–18905.
 58. Minero C., Vione D. A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries // *Appl. Catal. B Environ.* 2006. Vol. 67, № 3–4. P. 257–269.
 59. Reilly K., Wilkinson D. P., Taghipour F. Photocatalytic water splitting in a fluidized bed system: computational modeling and experimental studies // *Appl. Energy*. 2018. Vol. 222. P. 423–436.
 60. Xu Y., Schoonen M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals // *Am. Mineral.* 2000. Vol. 85, № 3–4. P. 543–556.
 61. Karimi Estahbanati M. R. et al. Kinetic study of the effects of pH on the photocatalytic hydrogen production from alcohols // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44, № 60. P. 32030–32041.
 62. Chen Y. W., Hsu Y. H. Effects of reaction temperature on the photocatalytic activity of TiO₂ with Pd and Cu cocatalysts // *Catalysts*. 2021. Vol. 11(8), № 966.
 63. Martín-Sómer M. et al. Wavelength dependence of the efficiency of photocatalytic processes for water treatment // *Appl. Catal. B Environ.* 2018. Vol. 221. P. 258–265.
 64. Bahnemann D., Bockelmann D., Goslich R. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions // *Sol. Energy Mater.* 1991. Vol. 24, № 1–4. P. 564–583.
 65. Molla M. A. I. et al. Optimization of alachlor photocatalytic degradation with nano-TiO₂ in water under solar illumination: reaction pathway and mineralization // *Clean Technol.* 2019. Vol. 1(1). P. 141–153.
 66. Humayun M., Wang C., Luo W. Recent progress in the synthesis and applications of composite photocatalysts: a critical review // *Small Methods*. 2022. Vol. 6(2), № 2101395.

67. Al-Azri Z. H. N. et al. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol-water mixtures // *J. Catal.* 2015. Vol. 329. P. 355–367.
68. Lee J., Tan L. L., Chai S. P. Heterojunction photocatalysts for artificial nitrogen fixation: fundamentals, latest advances and future perspectives // *Nanoscale*. 2021. Vol. 13, № 15. P. 7011–7033.
69. Xia Y., Yin L. Core-shell structured α -Fe₂O₃@TiO₂ nanocomposites with improved photocatalytic activity in the visible light region // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15, № 42. P. 18627–18634.
70. Jiang X.H. et al. Simultaneous photoreduction of uranium(VI) and photooxidation of arsenic(III) in aqueous solution over g-C₃N₄/TiO₂ heterostructured catalysts under simulated sunlight irradiation // *Appl. Catal. B Environ.* 2018. Vol. 228. P. 29–38.
71. Yang H. et al. A facile synthesis of TiO₂–CdS heterostructures with enhanced photocatalytic activity // *Catal. Letters*. 2017. Vol. 147, № 10. P. 2581–2591.
72. Mou H. et al. Fabricating amorphous g-C₃N₄/ZrO₂ photocatalysts by one-step pyrolysis for solar-driven ambient ammonia synthesis // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11, № 47. P. 44360–44365.
73. Kalanoor B. S., Seo H., Kalanur S. S. Recent developments in photoelectrochemical water-splitting using WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanode: a review // *Mater. Sci. Energy Technol.* 2018. Vol. 1, № 1. P. 49–62.
74. Li J. et al. Selectively recombining the photoinduced charges in bandgap-broken Ag₃PO₄/GdCrO₃ with a plasmonic Ag bridge for efficient photothermocatalytic VOCs degradation and CO₂ reduction // *Appl. Catal. B Environ.* 2021. Vol. 291, № 120053.
75. Li J. et al. Plasmonic metal bridge leading type III heterojunctions to robust type B photothermocatalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. Vol. 60, № 23. P. 8420–8429.
76. Zheng D. et al. NiO-TiO₂ p-n heterojunction for solar hydrogen generation // *Catalysts*. 2021. Vol. 11(12), № 1427.
77. Lu X. et al. Fabrication of Ag₂O/KNbO₃ heterojunction with high visible-light photocatalytic activity // *J. Nanoparticle Res.* 2019. Vol. 21, № 251.
78. Guo X. et al. An efficient ZnIn₂S₄@CuInS₂ core-shell p-n heterojunction to boost visible-light photocatalytic hydrogen evolution // *J. Phys. Chem. C*. 2020. Vol. 124, № 11. P.

- 5934–5943.
79. Bard A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors // *J. Photochem.* 1979. Vol. 10, № 1. P. 59–75.
 80. Abdul Nasir J. et al. Photocatalytic Z-scheme overall water splitting: recent advances in theory and experiments // *Adv. Mater.* 2021. Vol. 33(52), № 2105195.
 81. Tada H. et al. All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nanojunction system // *Nat. Mater.* 2006. Vol. 5, № 10. P. 782–786.
 82. Wang X. et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures // *Chem. Commun.* 2009. № 23. P. 3452–3454.
 83. Salazar-Marín D. et al. Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: a comprehensive review // *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2024. Vol. 19, № 100536.
 84. Xu Q. et al. S-scheme heterojunction photocatalyst // *Chem.* 2020. Vol. 6, № 7. P. 1543–1559.
 85. Zhu B. et al. Construction of 2D S-scheme heterojunction photocatalyst // *Adv. Mater.* 2024. Vol. 36(8), № 2310600.
 86. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature.* 1972. Vol. 238, № 5358. P. 37–38.
 87. Bie C., Wang L., Yu J. Challenges for photocatalytic overall water splitting // *Chem. Cell Press*, 2022. Vol. 8, № 6. P. 1567–1574.
 88. Lin L. et al. Visible-light-driven photocatalytic water splitting: recent progress and challenges // *Trends Chem.* 2020. Vol. 2, № 9. P. 813–824.
 89. Fang S., Hu Y.H. Recent progress in photocatalysts for overall water splitting // *Int. J. Energy Res.* 2019. Vol. 43, № 3. P. 1082–1098.
 90. Wang Z., Li C., Domen K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting // *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 48, № 7. P. 2109–2125.
 91. Yasuda M., Matsumoto T., Yamashita T. Sacrificial hydrogen production over TiO₂-based photocatalysts: polyols, carboxylic acids, and saccharides // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. Vol. 81. P. 1627–1635.
 92. Yao Y. et al. Photocatalytic reforming for hydrogen evolution: a review // *Catalysts.* 2020. Vol. 10(3), № 335.
 93. Wei Z., Liu J., Shangguan W. A review on photocatalysis in antibiotic wastewater:

- pollutant degradation and hydrogen production // *Chinese J. Catal.* 2020. Vol. 41, № 10. P. 1440–1450.
94. Alsalka Y. et al. Boosting the H₂ production efficiency via photocatalytic organic reforming: the role of additional hole scavenging system // *Catalysts*. 2021. Vol. 11(12), № 1423.
 95. Ombaka L.M. et al. Photocatalytic H₂ production and degradation of aqueous 2-chlorophenol over B/N-graphene-coated Cu⁰/TiO₂: a DFT, experimental and mechanistic investigation // *J. Environ. Manage.* 2022. Vol. 311, № 114822.
 96. Fang S., Hu Y.H. Thermo-photo catalysis: a whole greater than the sum of its parts // *Chem. Sci.* 2022. Vol. 51, № 9. P. 3609–3647.
 97. Jing L. et al. Piezo-photocatalysts in the field of energy and environment: designs, applications, and prospects // *Nano Energy*. 2023. Vol. 112, № 108508.
 98. Sang Y., Liu H., Umar A. Photocatalysis from UV/Vis to near-infrared light: towards full solar-light spectrum activity // *ChemCatChem*. 2015. Vol. 7, № 4. P. 559–573.
 99. Rahman M. Z., Kibria M. G., Mullins C. B. Metal-free photocatalysts for hydrogen evolution // *Chem. Soc. Rev.* 2020. Vol. 49, № 6. P. 1887–1931.
 100. Domen K. et al. Photodecomposition of water and hydrogen evolution from aqueous methanol solution over novel niobate photocatalysts // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986. № 4. P. 356–357.
 101. Kudo A. et al. Photocatalytic decomposition of water over NiO-K₄Nb₆O₁₇ catalyst // *J. Catal.* 1988. Vol. 111, № 1. P. 67–76.
 102. Tasleem S., Tahir M. Current trends in strategies to improve photocatalytic performance of perovskites materials for solar to hydrogen production // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. Vol. 132, № 110073.
 103. Ma Z. et al. Tackling challenges in perovskite-type metal oxide photocatalysts // *Energy Technol.* 2021. Vol. 9(5), № 2001019.
 104. Hu Y. et al. Layered perovskite oxides and their derivative nanosheets adopting different modification strategies towards better photocatalytic performance of water splitting // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. Vol. 119, № 109527.
 105. Зверева И. А., Скоробогатов Г. А. Синтетические перовскитоподобные слоистые оксиды: структура, синтез, свойства, применения. Санкт-Петербург: Издательство

- «BBM», 2010. 224 c.
106. McCabe E. E. et al. Proper ferroelectricity in the Dion-Jacobson material $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$: experiment and theory // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 24. P. 8298–8309.
 107. Beznosikov B. V., Aleksandrov K. S. Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series // *Crystallogr. Reports.* 2000. Vol. 45, № 5. P. 792–798.
 108. Frit B., Mercurio J. P. The crystal chemistry and dielectric properties of the Aurivillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures // *J. Alloys Compd.* 1992. Vol. 188. P. 27–35.
 109. Kim H. G. et al. A generic method of visible light sensitization for perovskite-related layered oxides: substitution effect of lead // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179, № 4. P. 1214–1218.
 110. Ranmohotti K. G. S. et al. Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23, № 4. P. 442–460.
 111. Gustin L. Synthesis and topochemical manipulation of new layered perovskites. University of New Orleans theses and dissertations, 2016. 112 p.
 112. Uppuluri R. et al. Soft chemistry of ion-exchangeable layered metal oxides // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47, № 7. P. 2401–2430.
 113. Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14, № 4. P. 1455–1471.
 114. Suzuki H. et al. Improved visible-light activity of nitrogen-doped layered niobate photocatalysts by NH_3 -nitridation with KCl flux // *Appl. Catal. B Environ.* 2018. Vol. 232. P. 49–54.
 115. Khan M. S. et al. Nitrogen doped ultrathin calcium/sodium niobate perovskite nanosheets for photocatalytic water oxidation // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2020. Vol. 205, № 110283.
 116. Suzuki H. et al. Design of nitrogen-doped layered tantalates for non-sacrificial and selective hydrogen evolution from water under visible light // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4, № 37. P. 14444–14452.
 117. Zong X. et al. Nitrogen doping in ion-exchangeable layered tantalate towards visible-light induced water oxidation // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47, № 22. P. 6293–6295.

118. Xu X. et al. Layered perovskite compound NaLaTiO_4 modified by nitrogen doping as a visible light active photocatalyst for water splitting // *ACS Catal.* 2020. Vol. 10, № 17. P. 9889–9898.
119. Kawashima K. et al. Understanding the effect of partial N^{3-} -to- O^{2-} substitution and H^+ -to- K^+ exchange on photocatalytic water reduction activity of Ruddlesden–Popper layered perovskite KLaTiO_4 // *Mol. Catal.* 2017. Vol. 432. P. 250–258.
120. Huang Y. et al. Photocatalytic property of nitrogen-doped layered perovskite $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2010. Vol. 94, № 5. P. 761–766.
121. Wang Y. et al. Tailoring the photocatalytic activity of layered perovskites by opening the interlayer vacancy via ion-exchange reactions // *CrystEngComm.* 2015. Vol. 17, № 45. P. 8703–8709.
122. Mitsuyama T. et al. Relationship between interlayer hydration and photocatalytic water splitting of $\text{A}'_{1-x}\text{Na}_x\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}' = \text{K}$ and Li) // *J. Solid State Chem.* 2008. Vol. 181, № 6. P. 1419–1424.
123. Hyeon K., Byeon S. Synthesis and structure of new layered oxides $\text{M}^{\text{II}}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Co}$, Cu , and Zn) // *Chem. Mater.* 1999. Vol. 11, № 2. P. 352–357.
124. Gopalakrishnan J. et al. Transformations of Ruddlesden–Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 122, № 26. P. 6237–6241.
125. Zvereva I. A., Silyukov O. I., Chislov M. V. Ion-exchange reactions in the structure of perovskite-like layered oxides: I. Protonation of NaNdTiO_4 complex oxide // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81, № 7. P. 1434–1441.
126. Schaak R. E., Mallouk T. E. KLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd , Sm , Eu , Gd , Dy): a new series of Ruddlesden–Popper phases synthesized by ion-exchange of HLnTiO_4 // *J. Solid State Chem.* 2001. Vol. 161, № 2. P. 225–232.
127. Sugimoto W. et al. Conversion of Aurivillius phases $\text{Bi}_2\text{ANa Nb}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Sr}$ or Ca) into the protonated forms of layered perovskite via acid treatment // *Mater. Res.* 2002. Vol. 12, № 6. P. 2946–2952.
128. Yafarova L. V. et al. New data on protonation and hydration of perovskite-type layered oxide $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2021. Vol. 143, № 1. P. 87–93.
129. Rodionov I. A. et al. Effect of protonation on the photocatalytic activity of the

- $K_2La_2Ti_3O_{10}$ layered oxide in the reaction of hydrogen production // Monatshefte für Chemie – Chem. Mon. 2018. Vol. 149, № 2. P. 475–482.
130. Jacobson A. J., Lewandowski J. T., Johnson J.W. Ion exchange of the layered perovskite $KCa_2Nb_3O_{10}$ by protons // J. Less Common Met. 1986. Vol. 116, № 1. P. 137–146.
131. Domen K. et al. A novel series of photocatalysts with an ion-exchangeable layered structure of niobate // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. Vol. 75. P. 2159–2162.
132. Domen K., Yasuo E., Junko K. Ion exchangeable layered niobates as a noble series of photocatalysts // Res. Chem. Intermed. 1994. Vol. 20, № 9. P. 895–908.
133. Machida M. et al. Photocatalytic property and electronic structure of triple-layered perovskite tantalates, $MCa_2Ta_3O_{10}$ ($M = Cs, Na, H,$ and $C_6H_{13}NH_3$) // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, № 16. P. 7801–7806.
134. Mitsuyama T. et al. Enhanced photocatalytic water splitting of hydrous $LiCa_2Ta_3O_{10}$ prepared by hydrothermal treatment // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2008. Vol. 81, № 3. P. 401–406.
135. Takata T. et al. A highly active photocatalyst for overall water splitting with a hydrated layered perovskite structure // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 1997. Vol. 106, № 1–3. P. 45–49.
136. Zvereva I. A., Rodionov I. A. Photocatalytic properties of perovskite-type layered oxides // Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance. New York: Nova Science Publishers, 2013. P. 181–198.
137. Rodionov I. A. et al. Photocatalytic properties and hydration of perovskite-type layered titanates $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82, № 7. P. 1191–1196.
138. Takata T. et al. Photocatalytic decomposition of water on spontaneously hydrated layered perovskites // Chem. Mater. 1997. Vol. 9, № 5. P. 1063–1064.
139. Gomez-Romero P., Sanchez C. Functional hybrid materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 434 p.
140. G. Kickelbick. Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 516 p.
141. Sugahara Y. Chemical processes employing inorganic layered compounds for inorganic and inorganic-organic hybrid materials // J. Ceram. Soc. Japan. 2014. Vol. 122, № 1427.

- P. 523–529.
142. Constantino V. R. L. et al. Intercalation compounds involving inorganic layered structures // *An. Acad. Bras. Cienc.* 2000. Vol. 72, № 1. P. 45–49.
 143. Boykin J. R., Smith L. J. Rapid microwave-assisted grafting of layered perovskites with *n*-alcohols // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 9. P. 4177–4179.
 144. Wang Y. et al. D-glucopyranose-modified compound of Ruddlesden-Popper phases $\text{H}_2\text{CaTa}_2\text{O}_7$: characterization and intercalation with Ag // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2, № 37. P. 15590–15597.
 145. Takeda Y. et al. Preparation of a novel organic derivative of the layered perovskite bearing $\text{HLaNb}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ interlayer surface trifluoroacetate groups // *Mater. Res. Bull.* 2006. Vol. 41, № 4. P. 834–841.
 146. Jacobson A.J., Johnson J.W., Lewandowski J. T. Intercalation of the layered solid acid $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ by organic amines // *Mater. Res. Bull.* 1987. Vol. 22, № 1. P. 45–51.
 147. Suzuki H. et al. Reactions of alkoxyl derivatives of a layered perovskite with alcohols: substitution reactions on the interlayer surface of a layered perovskite // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, № 3. P. 636–641.
 148. Akbarian-Tefaghi S. et al. Rapid topochemical modification of layered perovskites via microwave reactions // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 4. P. 1604–1612.
 149. Tahara S. et al. Reactivity of the Ruddlesden–Popper phase $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ with organic compounds: intercalation and grafting reactions // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19, № 9. P. 2352–2358.
 150. Takahashi S. et al. Formation of methoxy-modified interlayer surface via the reaction between methanol and layered perovskite $\text{HLaNb}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34, № 20. P. 5065–5069.
 151. Tahara S., Sugahara Y. Interlayer surface modification of the protonated triple-layered perovskite $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with *n*-alcohols // *Langmuir.* 2003. Vol. 19, № 22. P. 9473–9478.
 152. Matsuda T., Udagawa M., Kunou I. Modification of the interlayer in lanthanum-niobium oxide and its catalytic reactions // *J. Catal.* 1997. Vol. 168, № 1. P. 26–34.
 153. Hong Y., Kim S.-J. Intercalation of primary diamines in the layered perovskite oxides, $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ // *Bulletin of the Korean Chemical Society.* 1996. Vol. 17, № 8. P. 730–735.

154. State S., Unit S. C. Polymerization of aniline in layered perovskites // *Mater. Sci.* 1995. Vol. 34, № 2–3. P. 175–179.
155. Silyukov O. I., Khramova A. D., Zvereva I. A. Synthesis of organic-inorganic derivatives of perovskite-like layered $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ oxide with monoethanolamine and glycine // *Glas. Phys. Chem.* 2020. Vol. 46, № 3. P. 256–259.
156. Han Y.-S., Park I., Choy J.-H. Exfoliation of layered perovskite, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, into colloidal nanosheets by a novel chemical process // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11, № 4. P. 1277–1282.
157. Gopalakrishnan J., Bhat V., Raveau B. $\text{A}^{\text{I}}\text{LaNb}_2\text{O}_7$: a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange and intercalation behaviour // *Mater. Res. Bull.* 1987. Vol. 22, № 3. P. 413–417.
158. Yoshioka S. et al. Hydrosilylation in the 2D interlayer space between inorganic layers: reaction between immobilized C=C groups on the interlayer surface of layered perovskite $\text{HLaNb}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and chlorohydrosilanes // *J. Organomet. Chem.* 2003. Vol. 686, № 1–2. P. 145–150.
159. Wang C. et al. A new carbon intercalated compound of Dion-Jacobson phase HLaNb_2O_7 // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 22. P. 11086–11092.
160. Shimada A. et al. Interlayer surface modification of the protonated ion-exchangeable layered perovskite $\text{HLaNb}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with organophosphonic acids // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, № 18. P. 4155–4162.
161. Takeda Y. et al. Organic derivatives of the layered perovskite $\text{HLaNb}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with polyether chains on the interlayer surface: characterization, intercalation of LiClO_4 , and ionic conductivity // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18, № 30. P. 3581–3587.
162. Schaak R. E., Mallouk T. E. Prying apart Ruddlesden-Popper phases: exfoliation into sheets and nanotubes for assembly of perovskite thin films // *Solid State Ionics.* 2000. Vol. 12, № 11. P. 3427–3434.
163. Shimizu K. et al. Pillaring of Ruddlesden–Popper perovskite tantalates, $\text{H}_2\text{ATa}_2\text{O}_7$ (A = Sr or $\text{La}_{2/3}$), with *n*-alkylamines and oxide nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16, № 8. P. 773.
164. Minich I. A. et al. Synthesis of organic–inorganic hybrids based on perovskite-like bismuth titanate $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and *n*-alkylamines // *ACS Omega.* 2020. Vol. 5,

- № 14. P. 8158–8168.
165. Minich I. A. et al. Grafting reactions of perovskite-like bismuth titanate $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ with *n*-alcohols // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46, № 18. P. 29373–29381.
 166. Tong Z. et al. Preparation and characterization of a transparent thin film of the layered perovskite, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, intercalated with an ionic porphyrin // *Chem. Lett.* 2005. Vol. 34, № 5. P. 632–633.
 167. Wang Y. et al. Preparation of interlayer surface tailored protonated double-layered perovskite $\text{H}_2\text{CaTa}_2\text{O}_7$ with *n*-alcohols, and their photocatalytic activity // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 8. P. 4047–4054.
 168. Gopalakrishnan J., Uma S., Bhat V. Synthesis of layered perovskite oxides, $\text{ACa}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs}$), and characterization of new solid acids, $\text{HCA}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_{10}$ ($0 < x \leq 2$), exhibiting variable bronsted acidity // *Chem. Mater.* 1993. Vol. 5, № 1. P. 132–136.
 169. Uma S., Raju A. R., Gopalakrishnan J. Bridging the Ruddlesden-Popper and the Dion-Jacobson series of layered perovskites: synthesis of layered oxides, $\text{A}_{2-x}\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{K, Rb}$), exhibiting ion exchange // *J. Mater. Chem.* 1993. Vol. 3, № 7. P. 709–713.
 170. Guo T. et al. Synthesis and photocatalytic properties of a polyaniline-intercalated layered protonic titanate nanocomposite with a p–n heterojunction structure // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114, № 11. P. 4765–4772.
 171. Zhu H., Yao X., Hua S. Nanocomposite of polyaniline and a layered niobate acid host: synthesis, electrochemical studies, and photocatalytic properties // *Polym. Compos.* 2013. Vol. 34, № 6. P. 834–841.
 172. Liu C. et al. The nanocomposite of polyaniline and nitrogen-doped layered HTiNbO_5 with excellent visible-light photocatalytic performance // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16, № 26. P. 13409–13417.
 173. Zheng B. et al. Facile layer-by-layer self-assembly of 2D perovskite niobate and layered double hydroxide nanosheets for enhanced photocatalytic oxygen generation // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. Vol. 46, № 69. P. 34276–34286.
 174. Treacy M. M. J. et al. Electron microscopy study of delamination in dispersions of the perovskite-related layered phases $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n-1}]$: evidence for single-layer

- formation // *Chem. Mater.* 1990. Vol. 2. P. 279–286.
175. Akbarian-Tefaghi S. et al. Rapid exfoliation and surface tailoring of perovskite nanosheets via microwave-assisted reactions // *ChemNanoMat.* 2017. Vol. 3, № 8. P. 538–550.
 176. Payet F. et al. Fast and efficient shear-force assisted production of covalently functionalized oxide nanosheets // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. Vol. 607. P. 621–632.
 177. Ebina Y., Sasaki T., Watanabe M. Study on exfoliation of layered perovskite-type niobates // *Solid State Ionics.* 2002. Vol. 151. P. 177–182.
 178. Ebina Y. et al. Restacked perovskite nanosheets and their Pt-loaded materials as photocatalysts // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 1, № 12. P. 4390–4395.
 179. Yang Y. et al. Preparation of monolayer $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution // *Dalt. Trans.* 2019. Vol. 48, № 29. P. 11136–11141.
 180. Maeda K., Mallouk T. E. Comparison of two- and three-layer restacked Dion–Jacobson phase niobate nanosheets as catalysts for photochemical hydrogen evolution // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19, № 27. P. 4813–4818.
 181. Shi J. et al. One-pot fabrication of 2D/2D $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ type II heterojunctions towards enhanced photocatalytic H_2 evolution under visible-light irradiation // *Catal. Sci. Technol.* 2020. Vol. 10, № 17. P. 5896–5902.
 182. Xiong J. et al. A hybrid of $\text{CdS}/\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ultrathin nanosheets for promoting photocatalytic hydrogen evolution // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 40. P. 13935–13942.
 183. Hu Y. et al. Self-assembled nanohybrid of cadmium sulfide and calcium niobate: photocatalyst with enhanced charge separation for efficient visible light induced hydrogen generation // *Catal. Today.* 2018. Vol. 315. P. 117–125.
 184. Luo D. et al. Visible-light-driven $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{CdS}$ heterojunctions for high hydrogen evolution activity // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. Vol. 45, № 4. P. 2896–2908.
 185. Xie Z. et al. Noble-metal-free Co_xP nanoparticles: modified perovskite oxide ultrathin nanosheet photocatalysts with significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity // *Nanotechnology.* 2020. Vol. 31, № 32.
 186. Li D. et al. Noble-metal-free Mo_2C co-catalyst modified perovskite oxide nanosheet photocatalysts with enhanced hydrogen evolution performance // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2021. Vol. 615, № 126252.
 187. Liu Y. et al. Construction of 2D-composite $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{CaNb}_2\text{O}_6$ heterostructured

- photocatalysts with enhanced hydrogen production performance // *New J. Chem.* 2018. Vol. 42, № 1. P. 681–687.
188. Li D. et al. Graphene-sensitized perovskite oxide monolayer nanosheets for efficient photocatalytic reaction // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28, № 52. P. 1806284.
 189. Nishioka S. et al. Excited carrier dynamics in a dye-sensitized niobate nanosheet photocatalyst for visible-light hydrogen evolution // *ACS Catal.* 2021. Vol. 11, № 2. P. 659–669.
 190. Maeda K. et al. Hybrids of a ruthenium(II) polypyridyl complex and a metal oxide nanosheet for dye-sensitized hydrogen evolution with visible light: effects of the energy structure on photocatalytic activity // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5, № 3. P. 1700–1707.
 191. Greene W. N., Roy N. Photocatalytic hydrogen evolution from hexaniobate nanoscrolls and calcium niobate nanosheets sensitized by ruthenium(II) bipyridyl complexes // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 18. P. 7962–7969.
 192. Ida S. et al. Photoluminescence of perovskite nanosheets prepared by exfoliation of layered oxides, $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$, $KLnNb_2O_7$, and $RbLnTa_2O_7$ (Ln: lanthanide ion) // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, № 22. P. 7052–7059.
 193. Kawashima K. et al. Protonated oxide, nitrated, and reoxidized $K_2La_2Ti_3O_{10}$ crystals: visible-light-induced photocatalytic water oxidation and fabrication of their nanosheets // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5, № 1. P. 232–240.
 194. Sun Y. et al. CdS nanoparticles decorated $K^+Ca_2Nb_3O_{10}^-$ nanosheets with enhanced photocatalytic activity // *Mater. Lett.* 2018. Vol. 229. P. 236–239.
 195. Jiang D. et al. Perovskite oxide ultrathin nanosheets/g- C_3N_4 2D-2D heterojunction photocatalysts with significantly enhanced photocatalytic activity towards the photodegradation of tetracycline // *Appl. Catal. B Environ.* 2017. Vol. 201. P. 617–628.
 196. Ma X. et al. 2D/2D heterojunctions of WO_3 nanosheet/ $K^+Ca_2Nb_3O_{10}^-$ ultrathin nanosheet with improved charge separation efficiency for significantly boosting photocatalysis // *Catal. Sci. Technol.* 2017. Vol. 7, № 16. P. 3481–3491.
 197. Ding Y. et al. Microwave-mechanochemistry-assisted synthesis of Z-scheme $HSr_2Nb_3O_{10}/WO_3$ heterojunctions for improved simulated sunlight driven photocatalytic activity // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9, № 1. P. 104624.
 198. Zhou Y. et al. Controllable doping of nitrogen and tetravalent niobium affords yellow and

- black calcium niobate nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution // RSC Adv. 2016. Vol. 6, № 69. P. 64930–64936.
199. Blasse G. Crystallographic data of sodium lanthanide titanates (NaLnTiO_4) // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30. P. 656–658.
200. Byeon S., Kileung P., Park K. Structure and ionic conductivity of NaLnTiO_4 , comparison with those of $\text{Na}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, and Gd}$) // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 121, № 121. P. 430–436.
201. Pradhan D. K. et al. Complex impedance studies on a layered perovskite ceramic oxide— NaNdTiO_4 // Mater. Sci. Eng. B. 2005. Vol. 116, № 1. P. 7–13.
202. Pradhan D. K. et al. Complex impedance analysis of NaLaTiO_4 electroceramics // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2006. Vol. 17, № 3. P. 157–164.
203. Toda K., Kurita S., Sato M. Synthesis and ionic conductivity of novel layered perovskite compounds, AgLaTiO_4 and AgEuTiO_4 // Solid State Ionics. 1995. Vol. 81, № 3–4. P. 267–271.
204. Sivakumar T., Seshadri R., Gopalakrishnan J. Bridging the Ruddlesden–Popper and the Aurivillius phases: synthesis and structure of a novel series of layered perovskite oxides, $(\text{BiO})\text{LnTiO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm}$) // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, № 46. P. 11496–11497.
205. Kim S. Y. et al. Structure of new layered oxides $\text{M}^{\text{II}}_{0.5}\text{LaTiO}_4$ ($\text{M} = \text{Co, Cu, and Zn}$) synthesized by the ion-exchange reaction // Chem. Mater. 2002. Vol. 14, № 4. P. 1643–1648.
206. Neiner D., Golub V., Wiley J. B. Synthesis and characterization of the new layered perovskite, $\text{Na}_{0.10}(\text{VO})_{0.45}\text{LaTiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Mater. Res. Bull. 2004. Vol. 39, № 10. P. 1385–1392.
207. Lavat A. E., Baran E. J. IR-spectroscopic characterization of $\text{NaLn}^{\text{III}}\text{TiO}_4$ and $\text{AgLn}^{\text{III}}\text{TiO}_4$ oxides related to the K_2NiF_4 structural type // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 419, № 1–2. P. 334–336.
208. Byeon S., Yoon J.-J., Lee S.-O. A new family of protonated oxides HLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, and Gd}$) // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 127, № 1. P. 119–122.
209. Nishimoto S. et al. Neutron diffraction study on protonated and hydrated layered perovskite // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179, № 11. P. 3308–3313.

210. Nishimoto S., Matsuda M., Miyake M. Novel protonated and hydrated Ruddlesden–Popper phases, $H_xNa_{1-x}LaTiO_4 \cdot yH_2O$, formed by ion-exchange/intercalation reaction // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178, № 3. P. 811–818.
211. Singh S. J., Jayaram R. V. Chemoselective *O-tert*-butoxycarbonylation of hydroxy compounds using $NaLaTiO_4$ as a heterogeneous and reusable catalyst // *Tetrahedron Lett.* 2008. Vol. 49, № 27. P. 4249–4251.
212. Rodionov I. A., Silyukov O. I., Zvereva I. A. Study of photocatalytic activity of layered oxides: $NaNdTiO_4$, $LiNdTiO_4$, and $HNdTiO_4$ titanates // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. Vol. 82, № 4. P. 635–638.
213. Silyukov O. I. et al. Phase transformations during $HLnTiO_4$ ($Ln=La, Nd$) thermolysis and photocatalytic activity of obtained compounds // *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 226. P. 101–106.
214. Reddy V., Hwang D., Lee J. Effect of Zr substitution for Ti in $KLaTiO_4$ for photocatalytic water splitting // *Catal. Letters.* 2003. Vol. 90, № 3. P. 39–44.
215. Toda K., Watanabe J., Sato M. Crystal structure determination of ion-exchangeable layered perovskite compounds, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ and $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ // *Mater. Res. Bull.* 1996. Vol. 31, № 11. P. 1427–1435.
216. Toda K., Watanabe J., Satob M. Synthesis and ionic conductivity of new layered perovskite compound, $Ag_2La_2Ti_3O_{10}$ // *Solid State Ionics.* 1996. Vol. 90, № 1–4. P. 15–19.
217. Tan S. et al. Structure and antibacterial activity of new layered perovskite compounds // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2007. Vol. 17, № 2. P. 257–261.
218. Rodionov I. A. et al. Protonation and photocatalytic activity of the $Rb_2La_2Ti_3O_{10}$ layered oxide in the reaction of hydrogen production // *Int. J. Photoenergy.* 2017. № 9628146.
219. Rodionov I. A., Fateev S. A., Zvereva I. A. Synthesis of a new layered $Rb_2Nd_2Ti_3O_{10}$ oxide, its hydration and protonation // *Glas. Phys. Chem.* 2017. Vol. 43, № 6. P. 593–596.
220. Rodionov I. A., Fateev S. A., Zvereva I. A. Effect of protonation on the photocatalytic activity of the layered titanate $Rb_2Nd_2Ti_3O_{10}$ // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87, № 11. P. 2728–2729.
221. Wu J. et al. Synthesis and photocatalytic properties of layered nanocomposite $H_2La_2Ti_3O_{10}/Fe_2O_3$ // *Scr. Mater.* 2006. Vol. 54, № 7. P. 1357–1362.

222. Huang Y. et al. Synthesis and photocatalytic properties of $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}/\text{TiO}_2$ intercalated nanomaterial // *J. Porous Mater.* 2006. Vol. 13, № 1. P. 55–59.
223. Campbell K. D. Layered and double perovskites as methane coupling catalysts // *Catal. Today.* 1992. Vol. 13, № 2–3. P. 245–253.
224. Silyukov O. I., Kurnosenko S. A., Zvereva I. A. Intercalation of methylamine into the protonated forms of layered perovskite-like oxides HLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$ and Nd) // *Glas. Phys. Chem.* 2018. Vol. 44, № 5. P. 428–432.
225. Kurnosenko S. A. et al. Synthesis and thermal stability of new inorganic-organic perovskite-like hybrids based on layered titanates HLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd) // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46, № 4. P. 5058–5068.
226. Kurnosenko S. A. et al. Inorganic-organic derivatives of layered perovskite-like titanates HLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd) with *n*-amines and *n*-alcohols: synthesis, thermal, vacuum and hydrolytic stability // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48, № 5. P. 7240–7252.
227. Kim J. W., Kim A. Absolute work function measurement by using photoelectron spectroscopy // *Curr. Appl. Phys.* 2021. Vol. 31. P. 52–59.
228. Gopalakrishnan J., Bhat V. $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{potassium}$ or rubidium ; $\text{Ln} = \text{lanthanum}$ or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange // *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26, № 26. P. 4299–4301.
229. Kurnosenko S. A. et al. Photocatalytic activity and stability of organically modified layered perovskite-like titanates HLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd) in the reaction of hydrogen evolution from aqueous methanol // *Catalysts.* 2023. Vol. 13(4), № 749.
230. Kurnosenko S. A. et al. Photocatalytic activity of *n*-alkylamine and *n*-alkoxy derivatives of layered perovskite-like titanates $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd) in the reaction of hydrogen production from an aqueous solution of methanol // *Catalysts.* 2021. Vol. 11(11), № 1279.
231. Rodionov I. A. et al. Layered titanate $\text{H}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ intercalated with *n*-butylamine: a new highly efficient hybrid photocatalyst for hydrogen production from aqueous solutions of alcohols // *Front. Chem.* 2019. Vol. 7, № 863.
232. Rodionov I. A. et al. Photocatalytic hydrogen generation from aqueous methanol solution over *n*-butylamine-intercalated layered titanate $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$: activity and stability of the hybrid photocatalyst // *Catalysts.* 2022. Vol. 12(12), № 1556.
233. Kurnosenko S. A. et al. Photocatalytic hydrogen production from aqueous solutions of

- glucose and xylose over layered perovskite-like oxides $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and their inorganic-organic derivatives // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12(15), № 2717.
234. Moniruddin M. et al. Recent progress on perovskite materials in photovoltaic and water splitting applications // *Mater. Today Energy*. 2018. Vol. 7. P. 246–259.
235. Li Q., Anpo M., Wang X. Application of photoluminescence spectroscopy to elucidate photocatalytic reactions at the molecular level // *Res. Chem. Intermed.* 2020. Vol. 46, № 10. P. 4325–4344.
236. Shibata H. et al. Hydroxyl radical generation depending on O_2 or H_2O by a photocatalyzed reaction in an aqueous suspension of titanium dioxide // *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 1998. Vol. 62, № 12. P. 2306–2311.
237. Nosaka Y., Nosaka A. Understanding hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) generation processes in photocatalysis // *ACS Energy Lett.* 2016. Vol. 1, № 2. P. 356–359.
238. Cui W. et al. Preparation of $\text{Pt}/\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and its photo-catalytic activity for hydrogen evolution from methanol water solution // *Sci. China Ser. B.* 2006. Vol. 49, № 2. P. 162–168.
239. Rodionov I. A., Mechtaeva E. V., Zvereva I. A. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-MO}_x$ composites in the reaction of hydrogen generation from aqueous isopropanol solution // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84, № 4. P. 611–616.
240. Voytovich V. V. et al. Study of *n*-alkylamine intercalated layered perovskite-like niobates $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ as photocatalysts for hydrogen production from an aqueous solution of methanol // *Front. Chem.* 2020. Vol. 8, № 300.
241. Voytovich V. V. et al. Synthesis of *n*-alkoxy derivatives of layered perovskite-like niobate $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ and study of their photocatalytic activity for hydrogen production from an aqueous solution of methanol // *Catalysts*. 2021. Vol. 11(8), № 897.
242. Khramova A. D. et al. Synthesis and characterization of inorganic-organic derivatives of layered perovskite-like niobate $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ with *n*-amines and *n*-alcohols // *Molecules*. 2023. Vol. 28(12), № 4807.
243. Janković I. A. et al. Surface modification of colloidal TiO_2 nanoparticles with bidentate benzene derivatives // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 29. P. 12645–12652.
244. Higashimoto S. et al. Photocatalysis of titanium dioxide modified by catechol-type interfacial surface complexes (ISC) with different substituted groups // *J. Catal.* 2015. Vol.

329. P. 286–290.
245. Kurnosenko S. A. et al. Exfoliation of methylamine and *n*-butylamine derivatives of layered perovskite-like oxides HLnTiO_4 and $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) into nanolayers // *Glas. Phys. Chem.* 2021. Vol. 47, № 4. P. 372–381.
246. Kurnosenko S. A. et al. Highly efficient liquid-phase exfoliation of layered perovskite-like titanates HLnTiO_4 and $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) into nanosheets // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13(23), № 3052.
247. Kurnosenko S. A. et al. Influence of $\text{HB}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -based nanosheet photocatalysts ($\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}$) preparation method on hydrogen production efficiency // *Catalysts*. 2023. Vol. 13(3), № 614.
248. Hu Y., Guo L. Rapid preparation of perovskite lead niobate nanosheets by ultrasonic-assisted exfoliation for enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen production // *ChemCatChem*. 2015. Vol. 7, № 4. P. 584–587.
249. Zhou H. et al. Assembly of core-shell structures for photocatalytic hydrogen evolution from aqueous methanol // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22, № 11. P. 3362–3368.
250. Zhang S. et al. Structural evolution of Ni-based co-catalysts on $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$ nanosheets during heating and their photocatalytic properties // *Catalysts*. 2020. Vol. 10(1), № 13.

Благодарности

Соискатель выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н. Зверевой И. А., заведующему кафедрой химической термодинамики и кинетики д.х.н. Тойкка А. М., к.х.н. Силукову О. И., к.х.н. Родионову И. А., к.х.н. Минич Я. А., Войтовичу В. В., Малыгиной Е. Н., Максимовой Е. А., Груздевой Е. О., а также другим сотрудникам и студентам научной группы «Термодинамико-кинетические исследования наноструктурированных материалов» за проявленный интерес к работе, участие в проведении ряда исследований по её тематике и обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты № 19-13-00184, № 20-73-00027 и № 22-73-10110) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».