

На правах рукописи

УТКИНА
Татьяна Дмитриевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ И ПРОТОНИРОВАНИЯ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ МЕТОДАМИ
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КАЛОРИМЕТРИИ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт–Петербургский государственный университет» на кафедре химической термодинамики и кинетики

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Зверева Ирина Алексеевна

Официальные оппоненты: **Успенская Ирина Александровна**, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Свиридов Сергей Иванович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского»

Защита диссертации состоится _____ в _____ часов на заседании диссертационного Совета Д212.232.40 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт–Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт–Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А. М. Горького СПбГУ по адресу: Санкт–Петербург, Университетская наб., 7/9. Автореферат и диссертация размещены на сайте www.spbu.ru

Автореферат разослан « _____ » 2018 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент

Н.Г. Суходолов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. С момента открытия и по сей день слоистые перовскитоподобные оксиды привлекают внимание исследователей в связи с тем, что обладают интересными физико-химическими свойствами. Среди широкого спектра уникальных свойств, таких как высокая ионная проводимость, колоссальное магнетосопротивление, сверхпроводимость, значительный интерес представляют высокая фотокаталитическая активность и способность к модифицированию слоистой структуры и свойств соединений методами «мягкой» химии. Фотокаталитические процессы рассматриваются в настоящее время в качестве перспективного способа утилизации энергии солнечного излучения путем прямого получения водорода из воды – экологически чистого топлива, а также могут быть использованы для очистки от органических загрязнителей и дезинфицирования воды. В связи с этим, актуальной задачей является поиск высокоэффективных фотокатализаторов, устойчивых в условиях эксплуатации. Учитывая, что процесс фотокатализа, как правило, протекает на границе контакта твердой фазы катализатора с водой или водным раствором, большой научный интерес представляет исследование состояния слоистых перовскитоподобных оксидов в водных растворах и во влажной атмосфере.

Воздействие воды и влажной атмосферы может оказать существенное влияние на свойства слоистых перовскитоподобных оксидов и область применения данных материалов вследствие протекания процессов гидратации, а в ряде случаев и ионного обмена. Следует отметить, что, несмотря на некоторые исследования, проведенные в этой области, процессы, протекающие в объеме (интеркаляция и ионный обмен) и на поверхности оксидов (сорбция и десорбция), изучены недостаточно. В связи с этим, исследование слоистых перовскитоподобных оксидов, в особенности являющихся перспективными материалами, в воде и во влажной атмосфере является актуальным как в прикладном, так и фундаментальном аспектах.

Цель работы: комплексное физико-химическое исследование и установление закономерностей процессов гидратации и протонирования слоистых перовскитоподобных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$), происходящих при их взаимодействии с водой и влажной атмосферой, методами термического анализа и калориметрии, включая определение фазового и химического состава полученных соединений.

В работе поставлены следующие задачи:

- Изучение протонированных и интеркалированных водой форм $H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$), полученных в результате взаимодействия слоистых перовскитоподобных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ с водой методами термогравиметрии, синхронного термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии;

- Определение фазового состава полученных соединений $H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ методом рентгенофазового анализа;
- Расчет степени замещения катионов щелочного металла на протоны и количества интеркалированной воды соединений вида $H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ согласно данным термогравиметрии;
- Выявление устойчивых в воде частично замещенных интеркалированных соединений $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$;
- Термохимическое определение тепловых эффектов десорбции и деинтеркаляции полученных соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии;
- Разработка методики исследования процессов интеркаляции и ионного обмена слоистых перовскитоподобных оксидов во влажной атмосфере методами динамического сорбционного анализа и калориметрии сорбции.

Научная новизна представленной работы заключается в следующем:

- Комплексно изучены процессы гидратации и протонирования ряда слоистых перовскитоподобных оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) с образованием однофазных соединений $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ ($Ln = La, Nd$) и $H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na; Ln = La, Nd$) при взаимодействии с водой в течение длительного времени;
- Впервые получены и исследованы устойчивые фазы $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, образующиеся при взаимодействии наиболее перспективного фотокатализатора $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой;
- Разработана методика исследования соединений, склонных к интеркаляции во влажной атмосфере методами гравиметрии и калориметрии сорбции водяных паров;
- Впервые для фотокатализатора $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ проведено детальное исследование его устойчивости и устойчивости стабильных интеркалированных протонированных соединений $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ в условиях изменяющейся относительной влажности, получены изотермы сорбции водяных паров;
- Методами термогравиметрии и синхронного термического анализа охарактеризован продукт взаимодействия слоистого титаната $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с влажной атмосферой;
- Впервые определены тепловые эффекты интеркаляции и протонирования при взаимодействии $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с влагой воздуха методом изотермической калориметрии.

Практическая значимость проведенного исследования заключается в следующих положениях.

Данная работа ориентирована на детальное исследование процессов, протекающих при взаимодействии слоистых перовскитоподобных титанатов, зарекомендовавших себя в качестве эффективных фотокатализаторов в реакциях получения водорода путем расщепления воды и очистки воды от токсичных органических загрязнителей. Поскольку велико влияние количества интеркалированной воды на фотокаталитическую активность данных соединений, полученная детальная информация о процессах гидратации, как в водной среде, так и во влажной атмосфере, необходима для оптимального использования этих соединений в условиях эксплуатации и определения направлений для разработки новых высокоэффективных фотокатализаторов.

Полученные данные позволяют выявить температурный диапазон использования гидратированных и протонированных форм соединений данного класса в реакциях неорганического синтеза, где они могут использоваться как прекурсоры.

Термохимические данные и физико-химические характеристики, полученные для исследуемых соединений, представляют значимый фундаментальный интерес для понимания природы поведения сложных неорганических соединений со слоистой структурой в водной среде и влажной атмосфере.

Диссертационное исследование поддержано грантами РФФИ №15-03-05981 «Топохимические процессы в протонированных и интеркалированных слоистых перовскитоподобных материалах: термохимическое и структурное исследование», №16-33-60044 «Новые фотокатализаторы для получения водорода из биоспиртов на основе наноструктурированных слоистых оксидов», №16-33-00125 «Низкотемпературные фазовые переходы, теплоемкость и термодинамические свойства перовскитоподобных слоистых оксидов, перспективных как функциональные материалы».

Положения, выносимые на защиту:

- Методика термохимического исследования процессов гидратации и ионного обмена, характерных при взаимодействии с водой слоистых перовскитоподобных оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) из класса фаз Раддлесдена-Поппера.
- Устойчивость протонированных и интеркалированных фаз $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$
- Методика исследования процессов интеркаляции и протонирования слоистых перовскитоподобных оксидов во влажной атмосфере
- Описание процессов интеркаляции и протонирования, протекающих при изучении поведения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях изменяющейся влажности

Достоверность полученных результатов обеспечена комплексным подходом к получению и анализу данных, использованием современного оборудования высокого разрешения, воспроизводимостью полученных результатов в ходе проводимых экспериментов.

Результаты работы апробированы на российских и международных конференциях, представлены публикациями в отечественных и международных научных журналах. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (Кишинев, 2017), XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Новосибирск, 2017), X Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев 2017» (Санкт-Петербург, 2017), 10th World Congress of Chemical Engineering (Barcelona, 2017), XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, 2016), XXXVIII National Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics (Ischia, 2016), IX Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев 2015» (Санкт-Петербург, 2015), XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015) (Нижний Новгород, 2015), 18th International Symposium on the Reactivity of Solids (Санкт-Петербург, 2014), IV Russian-Mexican workshop on Nanoparticles, Nanomaterials and Nanoprocessing (Ensenada, 2014), Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2013), XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, 2013).

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором на кафедре химической термодинамики и кинетики Института Химии Санкт–Петербургского государственного университета и на базе Ресурсного Центра «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного Парка Санкт–Петербургского государственного университета. Личный вклад автора состоит в разработке и комплексном исследовании процессов гидратации и ионного обмена слоистых перовскитоподобных титанатов, отработке и непосредственном проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных данных. Данные по РФА, ТГА, СТА, ДСК, сорбционному анализу получены непосредственно самим автором на базе РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» СПбГУ. СЭМ образцов проводили в МРЦ по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ. Автор непосредственно принимал участие в подготовке и проведении измерений, а также самостоятельно обрабатывал и интерпретировал экспериментальные данные.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 3 статьи в российских и международных журналах, 16 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка литературы. Она изложена на 142 страницах машинописного текста, включает 29 таблиц и 90 рисунков. Список литературы содержит 105 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы и сформулированы цель и задачи, обозначены основные методы исследования, показана научная новизна полученных результатов, их практическая значимость. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

Первая глава включает литературный обзор, состоящий из трех частей. В первой части описываются общие сведения о соединениях со структурой перовскита, слоистых перовскитоподобных оксидах, их свойствах и структуре. Рассмотрены три класса слоистых перовскитоподобных соединений: фазы Диона-Якобсона, Ауривиллиуса и Раддлесдена-Поппера. Кратко описаны их физико-химические свойства. Во второй части рассмотрены методы получения слоистых перовскитоподобных оксидов. Акцент сделан на рассмотрение традиционного метода получения слоистых материалов по керамической методике и синтез метастабильных перовскитоподобных фаз методами «мягкой химии», такими как ионный обмен и интеркаляция. Третья часть описывает трехслойные слоистые титанаты вида $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$), их особенности структуры, термическую устойчивость. Отдельно рассмотрены известные научные работы в области исследования процессов гидратации и ионного обмена для данных соединений. Большое внимание уделено описанию физико-химических свойств слоистых титанатов, в частности их высокой фотокаталитической активности в реакциях разложения воды и органических загрязнителей сточных вод под действием света.

Во второй главе описываются методики получения исследуемых в работе соединений и экспериментальные методы исследования.

Исходные слоистые перовскитоподобные титанаты $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) получены методом твердофазного синтеза из оксида титана, оксидов редкоземельных элементов и карбонатов щелочных металлов. Температура (1100-1200 °C) и время (10-12 ч) синтеза выбирались на основании литературных данных и разработанных в нашей лаборатории методик.

Исследование процессов гидратации и протонирования проводилось при выдерживании оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) в воде в течение различного времени (от 1 до 14 суток). Получение устойчивых фаз при взаимодействии $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой проводилось путем смещения равновесия в сторону продуктов реакции путем непрерывного промывания образца водой.

Изучение поведения слоистого перовскитоподобного титаната $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере проводилось при выдерживании образца при влажности 100% в течение суток и в условиях изменяющейся влажности от 0 до 95% с обратным снижением до 0%.

В ходе проведенных экспериментов были получены частично замещенные интеркалированные соединения вида $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ ($Ln = La, Nd$) и протонированные оксиды $H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na; Ln = La, Nd$).

Состав всех полученных соединений определялся методом **рентгенофазового анализа** с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex II. Съемка образцов проводилась в диапазоне углов $2\theta = 3-60^\circ$ со скоростью $5^\circ/\text{мин}$. Для идентификации фаз использовались база данных PDF2 и литературные данные о фазах, устойчивых в системе при условиях синтеза. Фазовый состав при нагревании образца контролировался методом **высокотемпературной рентгенографии** на дифрактометре Rigaku «Ultima IV» с высокотемпературной приставкой Rigaku «SHT-1500». Съемка проводилась в диапазоне температур, выбранных индивидуально для каждого соединения по результатам термогравиметрии, со скоростью $5^\circ/\text{мин}$. Дифрактограммы исследуемых соединений снимались в диапазоне углов $2\theta = 10-60^\circ$, достаточном для обнаружения всех характеристических рефлексов. Дифракционные исследования проводились на оборудовании РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Термическая устойчивость полученных соединений исследовалась методом **термогравиметрического анализа** на приборе Netzsch TG 209 F1 Libra (РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»). Состав выделяющихся газов при нагревании образца анализировался с помощью **синхронного термического анализа** (Netzsch STA 449 F1 Jupiter), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром для контроля выделяющихся газов (Netzsch QMS 403 C Aeolos). Съемка всех образцов проводилась в одинаковых условиях при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур $30 - 850^\circ\text{C}$ в атмосфере инертного газа (аргона). Тепловые эффекты дегидратации, характерные при нагревании калий-содержащих соединений исследовались методом **дифференциальной сканирующей калориметрии** на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix с τ -сенсором. Обработка результатов и разделение перекрывающихся пиков осуществлялись с помощью программного обеспечения «Netzsch Proteus Analysis 6.1» и «Netzsch Peak Separation 3».

Исследование сорбции влаги слоистым титанатом $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ проводилось методом **динамического сорбционного анализа** на гравиметрическом анализаторе TA Instruments TGA Q5000SA. Экспериментальные кривые получали с шагом относительной влажности 5% в интервале 0 – 95 – 0%. Критериями завершения стадии являлись достижение стабильности массы с отклонением не более 0,001% в течение 10 мин, либо время выдерживания при данной относительной влажности, достаточное для выхода кривой на участок с постоянной скоростью изменения массы. Тепловые эффекты процессов, протекающих в образце при контакте с влажной атмосферой, определялись с помощью **изотермической калориметрии** (калориметр TA Instruments TAM III). Программа измерения подобрана экспериментальным путем с учетом программы динамического сорбционного анализа для сопоставления результатов и расчета энтальпии процессов, протекающих при взаимодействии образца с влажной атмосферой. Термохимические исследования проводились на оборудовании РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» СПбГУ.

В третьей главе приводятся результаты исследований и их обсуждение.

Взаимодействие $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) с водой

Исследование показало, что соединения $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) неустойчивы при взаимодействии с водой и подвергаются процессам интеркаляции воды в межслоевое пространство оксида и замещению катиона щелочного металла на протоны (Рис. 1), характерные для калий-содержащих соединений, и только процессам ионного обмена, характерным для натрий- и литий-содержащих соединений. Так, в результате взаимодействия с водой образуются соединения вида $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ ($Ln = La, Nd$) и $H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na; Ln = La, Nd$). Таким образом, поведение исследуемых соединений в воде определяется межслоевым катионом щелочного металла.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что взаимодействие с водой калиевых соединений приводит к изменению пространственной группы с $I4/mmm$, характерной для $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$, на $C222$, характерной для $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$. При этом наблюдается увеличение параметра решетки c на 2,1-2,2 Å вследствие расширения межслоевого пространства за счет протекания процессов интеркаляции (Рис. 2). Для

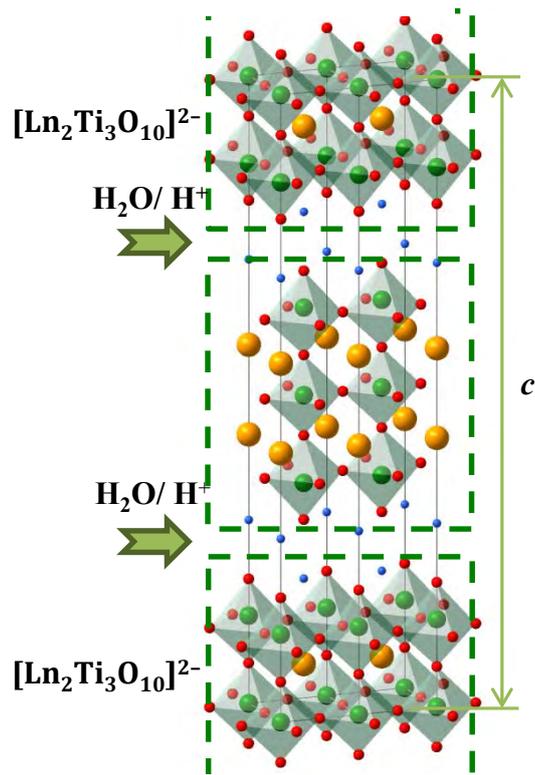


Рисунок 1. Структура $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

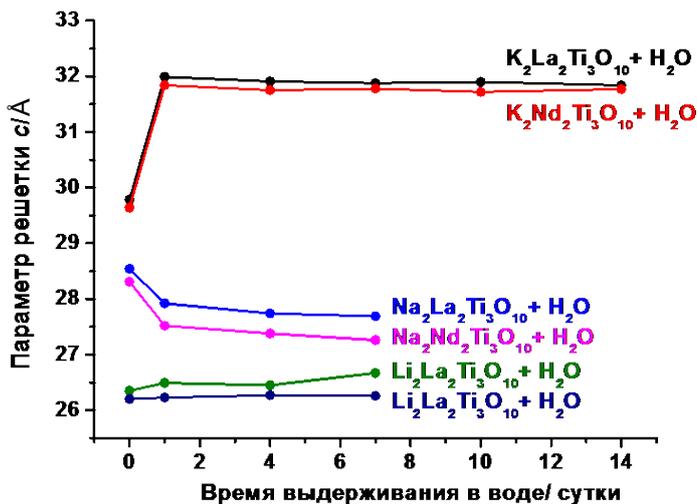


Рисунок 2. Зависимость параметра решетки c от времени взаимодействия с водой

протонирования и особенностей структуры, где протоны занимают позиции над аксиальными кислородами, что приводит к незначительному расширению межслоевого пространства (на 0,1-0,3 Å) без изменения пространственной группы (I4/mmm).

Образование протонированных интеркалированных форм $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ ($Ln = La, Nd$) идет через интеркалированную фазу $K_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, которая в дальнейшем подвергается процессу протонирования. С увеличением времени пребывания в воде идет образование однофазных соединений без примеси интеркалированного соединения $K_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$. Причем, для $K_2La_2Ti_3O_{10}$ – после выдерживания в воде более 7 суток, для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ – уже после 4 суток.

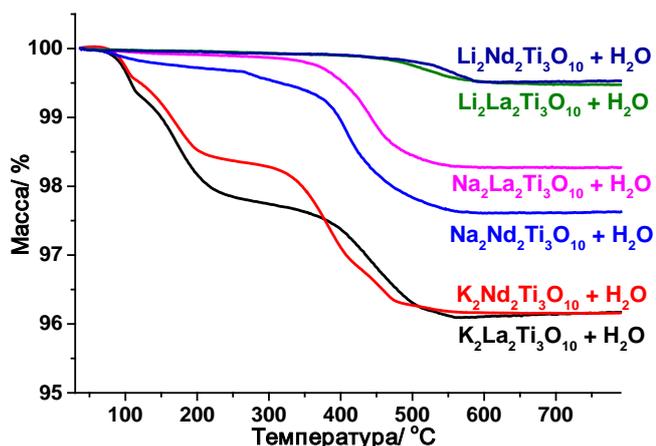


Рисунок 3. ТГ кривые образцов, полученных после контакта с водой в течение 7 суток

Согласно проведенным расчетам степень замещения для слоистых перовскитоподобных титанатов растет с увеличением времени выдерживания в воде (Рис. 4а). Различия поведения образцов в воде определяется природой катиона редкоземельного элемента.

натриевых соединений, в отличие от калиевых, при взаимодействии с водой характерно изменение пространственной группы с I4/mmm на P4/mmm и уменьшение параметра решетки c на 0,85-1,05 Å в результате протекания только ионного обмена катионов натрия на меньшие по размеру протоны. Литиевые титанаты характеризуются небольшим увеличением параметра решетки c вследствие протекания процесса

Данные термогравиметрического анализа (Рис. 3) позволили не только определить термическую устойчивость полученных образцов и выявить температурные интервалы процессов дегидратации (десорбции и деинтеркаляции) и разложения протонированной формы, но и рассчитать количество интеркалированных молекул воды и степень замещения щелочного катиона на протоны.

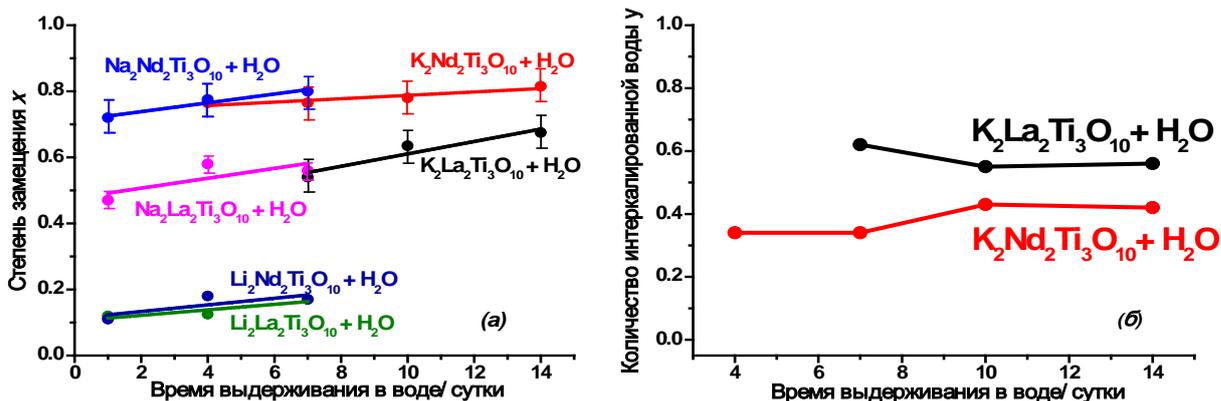


Рисунок 4. Зависимость степени замещения x (а) и количества интеркалированной воды y (б) от времени взаимодействия образца с водой

Так, Nd-содержащие соединения склонны к более быстрому протеканию процессов в отличие от La-содержащих аналогов, что может быть объяснено большей подвижностью межслоевых катионов вследствие большего искажения титан-кислородных октаэдров для меньшего по размеру катиона Nd^{3+} .

Протекание процесса интеркаляции для калиевых титанатов различно в зависимости от катиона редкоземельного металла, что связано с возрастанием степени протекания ионного обмена катионов калия на протоны и достижением максимального насыщения межслоевого пространства водой с увеличением времени взаимодействия в случае $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Рис. 4). Для $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, наоборот, характерно небольшое увеличение количества интеркалированной воды в межслоевом пространстве со временем, что обусловлено высокой степенью протонирования уже при малых временах выдерживания в воде и возрастанием роли интеркаляции со временем наряду с продолжающимся замещением межслоевых катионов калия на протоны (Рис. 4б).

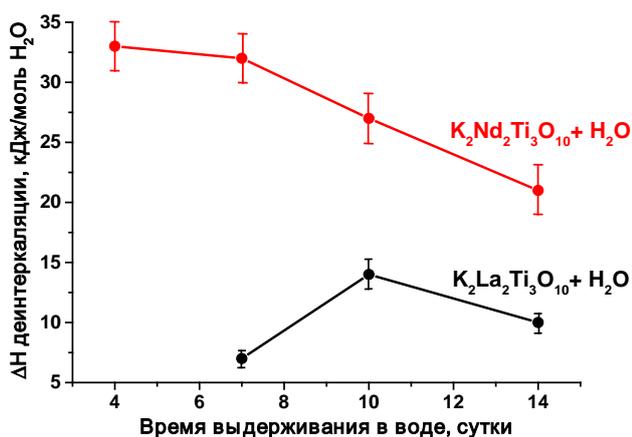


Рисунок 5. Зависимость энтальпии деинтеркаляции от времени взаимодействия образца с водой

Такое различие в поведении $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в воде подтверждают и результаты калориметрии (Рис. 5). Так, в случае $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ значение теплового эффекта интеркаляции в расчете на количество выделившейся воды на данном температурном интервале растет с увеличением времени выдерживания соединения в воде и достигает постоянного значения в связи с образованием фазы с близким содержанием интеркалированной воды в межслоевом пространстве.

В случае $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, наоборот, характерна тенденция к уменьшению теплоты деинтеркаляции с увеличением времени взаимодействия с водой в результате возрастания степени протекания этого процесса со временем.

Результаты исследования устойчивых фаз $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$

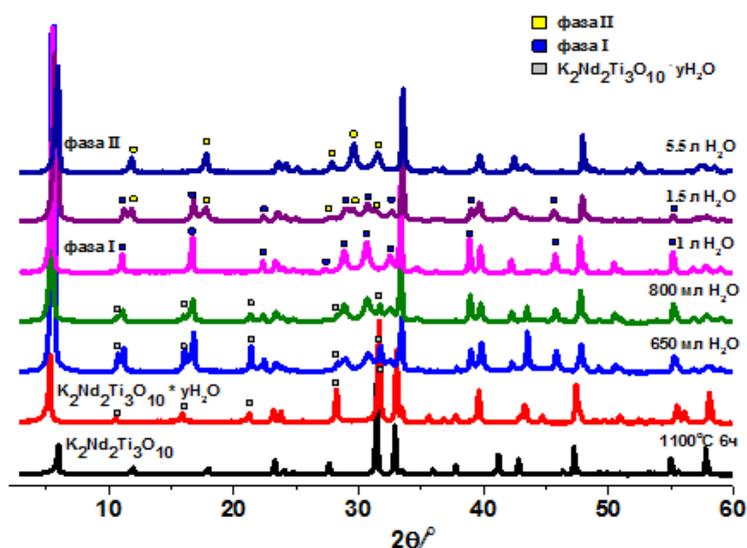


Рисунок 6. РФА $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при промывании водой

Согласно результатам рентгенофазового анализа установлено, что взаимодействие с $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ водой приводит к образованию двух устойчивых фаз (Рис. 6). Дифрактограммы полученных образцов характеризуются смещением пиков в малоугловую область и изменением дифракционной картины за счет протекания процессов интеркаляции

(внедрения молекул воды в межслоевое пространство) и ионного обмена (замещения катионов калия на протоны). В результате образуется метастабильная фаза I, которая при дальнейшем промывании водой переходит в другую фазу, характеризующуюся сужением межслоевого пространства (уменьшения параметра решетки c) – фазу II. Дальнейшее промывание фазы II не приводит к изменению фазового состава, что позволяет сделать вывод об ее устойчивости в условиях эксперимента. Следует отметить, что дифракционная картина фазы I является идентичной дифрактограмме фазы, полученной после промывания водой в течение 14 суток, что свидетельствует об одинаковом характере протекания процессов интеркаляции и ионного обмена.

Результаты термогравиметрического анализа совместно с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся при нагревании образца газов (Рис. 7) показали, что на всех участках потери массы наблюдается выделение воды, что свидетельствует о десорбции воды с поверхности при низких температурах с последующей деинтеркаляцией воды из межслоевого пространства (1), и разложении частично замещенного соединения при более высоких температурах (2):

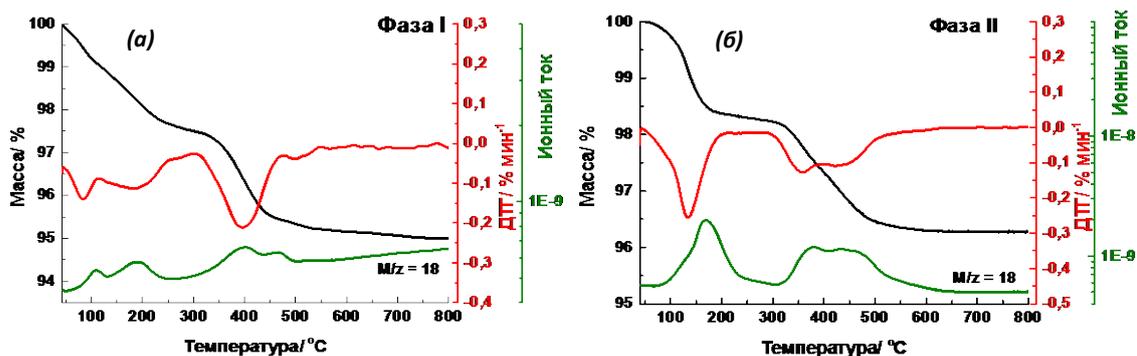


Рисунок 7. СТА фазы I (а) и фазы II (б), полученных при взаимодействии $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой

Химический состав фазы I ($\text{H}_{1.64}\text{K}_{0.36}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0,61 \text{H}_2\text{O}$) и соединения, полученного при промывании водой в течение 14 суток ($\text{H}_{1,63}\text{K}_{0,37}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0,42 \text{H}_2\text{O}$), характеризуется близкой степенью замещения катионов калия на протоны. Однако количество интеркалированной воды в межслоевом пространстве для первой фазы больше по сравнению с образцом, выдержанным в воде 14 суток, в результате сдвига равновесия в сторону продуктов при непрерывном промывании образца водой, вследствие чего интеркаляция протекает активнее, чем в условиях установления динамического равновесия при выдерживании образца в водной среде. Химический состав фазы II ($\text{H}_{1.89}\text{K}_{0.11}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0,60 \text{H}_2\text{O}$) характеризуется большей степенью замещения по сравнению с фазой I (Таблица 1).

Таблица 1. Химический состав, диапазон температур, потери массы, тепловые эффекты фаз I и II

Фаза	Состав	T_I °C	Δm_I %	T_{II} °C	Δm_{II} %	T_{III} °C	Δm_{III} %	ΔH , кДж/моль H_2O	
								Десорбция	Деинтеркаляция
I	$\text{H}_{1.64}\text{K}_{0.36}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0,61 \text{H}_2\text{O}$	45-115	0,74	115-270	1,76	300-600	2,36	78 ± 8	15 ± 2
II	$\text{H}_{1.89}\text{K}_{0.11}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0,60 \text{H}_2\text{O}$	45-105	0,21	105-210	1,78	280-600	2,79	28 ± 4	31 ± 5

Значения энтальпий процессов десорбции и деинтеркаляции, характеризующие связывание воды на поверхности и в межслоевом пространстве (Таблица 1), также свидетельствуют о различиях полученных фаз. Существенная разница между теплотами десорбции фазы I и фазы II объясняется различным характером адсорбции воды на поверхности оксида. Так, в случае фазы I имеет место хемосорбция воды за счет образования связей с катионами калия, близко расположенных в межслоевом пространстве к поверхности оксида. Для второй фазы количество катионов калия в межслоевом пространстве очень мало, в результате чего хемосорбция воды практически исключена, и, преимущественно, имеет место физическая адсорбция воды на поверхность оксида.

Разница значений энтальпий деинтеркаляции фазы I и фазы II при одинаковом содержании воды в межслоевом пространстве (0,6 молекул на формульную единицу) свидетельствует о различной структуре межслоевого пространства и более сильном связывании воды водородными связями с протонами в межслоевом пространстве фазы II за счет большей степени замещения.

В свою очередь, значение энтальпии деинтеркаляции фазы I (15 ± 2 кДж/моль) соотносится со значением (21 ± 5 кДж/моль), полученным для фазы с максимальным временем выдерживания в воде (14 суток), что подтверждает одинаковый характер протекания процесса интеркаляции воды в межслоевое пространство.

Исследование фаз $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ во влажной атмосфере

Исследование частично замещенных интеркалированных производных $H_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,61 H_2O$ и $H_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,60 H_2O$ во влажной атмосфере показало, что образцы претерпевают незначительный прирост массы (0,05% для $H_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,61 H_2O$ и 0,01% для $H_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,60 H_2O$), связанный с хемосорбцией воды на поверхности соединения за счет связывания с катионами калия межслоевого пространства, близко расположенными к поверхности. Необратимый прирост массы находится в пределах погрешности прибора, что позволяет говорить о следовых количествах связанной воды.

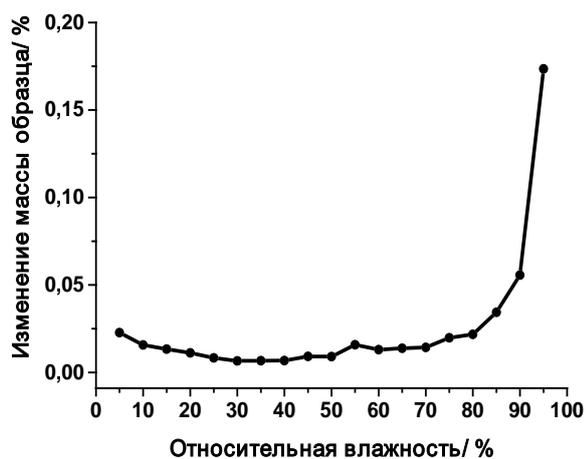


Рисунок 8. Экспериментальная кривая взаимодействия $H_{1,64}K_{0,36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,61H_2O$ с влажной атмосферой

Так, согласно полученным экспериментальным кривым (Рис. 8) для частично замещенных интеркалированных фаз характерен прирост массы только от 80% и преимущественно связан с хемосорбцией воды на поверхности оксида.

Таким образом, протонированные интеркалированные фазы являются устойчивыми в условиях их эксплуатации во влажной атмосфере.

Поведение $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при 100% влажности в течение суток

Результаты предварительного эксперимента по выдерживанию $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере (100%) в течение суток показали изменение фазового состава, характеризующегося смещением пиков с индексом hkl ($00l$) в малоугловую область, что говорит об увеличении параметра решетки c (Рис. 9).

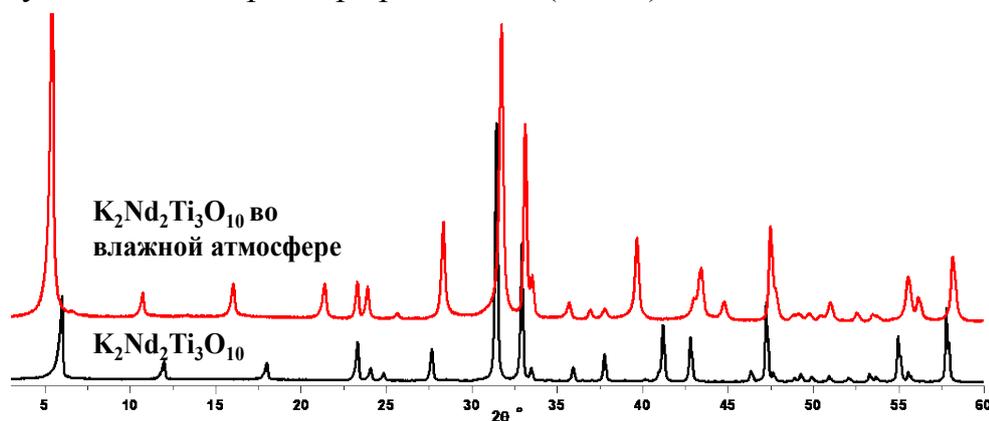


Рисунок 9. РФА после выдерживания $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при 100% ОВ

Исследование термической устойчивости полученного после взаимодействия с влажной атмосферой соединения проводилось совместно с анализом газов, выделяющихся при нагревании образца (Рис. 10).

Согласно данным СТА выделение воды при нагревании образца наблюдается на двух температурных интервалах – 40-210°C и 210-400°C, соответствующих двум участкам потери массы на ТГ кривой. Пик ДТГ кривой при низких температурах (40-210°C) ассиметричен, что связано с выделением незначительного количества сорбированной воды с поверхности оксида, разложением KHCO_3 и, преимущественно, выделением интеркалированной воды из межслоевого пространства. При более высоких температурах выделение воды объясняется разложением протонированного соединения, образующегося в результате замещения катионов калия на протоны. При этом потеря массы на втором участке (210-400 °C) невелика по сравнению с первым участком, что говорит о протекании ионного обмена в небольшой степени. Степень замещения значительно меньше, чем для образцов, выдерживаемых в воде, что объясняется другим механизмом протекания процесса.

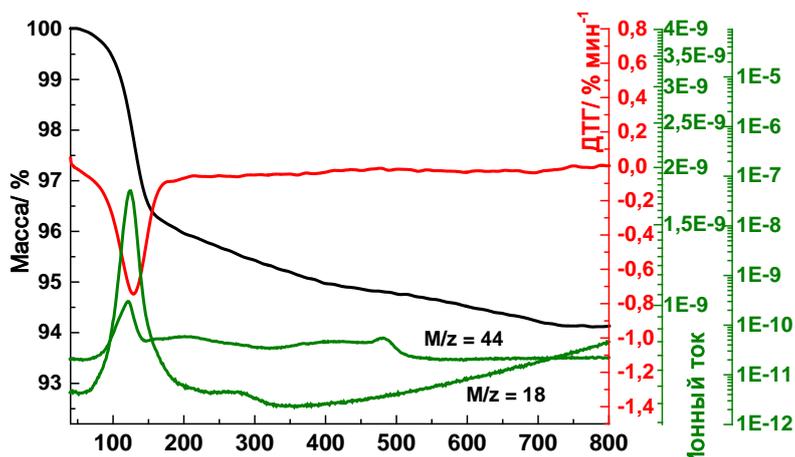


Рисунок 10. СТА $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ после выдерживании при 100% ОВ в течение суток

При контакте с влагой воздуха процесс интеркаляции ограничен диффузией воды к поверхности образца в отличие от водного раствора, где этот процесс протекает значительно быстрее. При насыщении межслоевого пространства молекулами воды происходит расширение слоев и становится возможным протекание ионного обмена. В результате процесса протонирования часть межслоевых катионов калия выходит на поверхность и начинает активно сорбировать воду с образованием KOH на поверхности оксида, который препятствует дальнейшей диффузии воды к поверхности и лимитирует протекание ионного обмена. В связи с этим, степень замещения катионов калия на протоны невелика.

При контакте с влагой воздуха процесс интеркаляции ограничен диффузией воды к поверхности образца в отличие от водного раствора, где этот процесс протекает значительно быстрее. При насыщении межслоевого пространства молекулами воды происходит расширение слоев и становится возможным протекание ионного обмена. В результате процесса протонирования часть межслоевых катионов калия выходит на поверхность и начинает активно сорбировать воду с образованием KOH на поверхности оксида, который препятствует дальнейшей диффузии воды к поверхности и лимитирует протекание ионного обмена. В связи с этим, степень замещения катионов калия на протоны невелика.

Процессы деинтеркаляции и разложения протонированной формы сопровождаются выделением CO_2 , что объясняется разложением гидрокарбоната калия KHCO_3 при низких температурах и K_2CO_3 при высоких температурах, образующихся на поверхности во время сушки в результате взаимодействия с CO_2 при контакте с воздухом.

Поведение $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ при влажности 0-95-0% в изотермических условиях

Детальное исследование $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ во влажной атмосфере методом динамического сорбционного анализа в изотермических условиях (Рис. 11а) показало необратимый прирост массы (4.36%) в условиях эксперимента 0-95-0%,

который связан с протеканием помимо обратимых процессов сорбции-десорбции других процессов – интеркаляции и протонирования, о чем свидетельствуют результаты синхронного термического анализа, полученные на образцах сразу после сорбционного эксперимента (Рис. 11б).

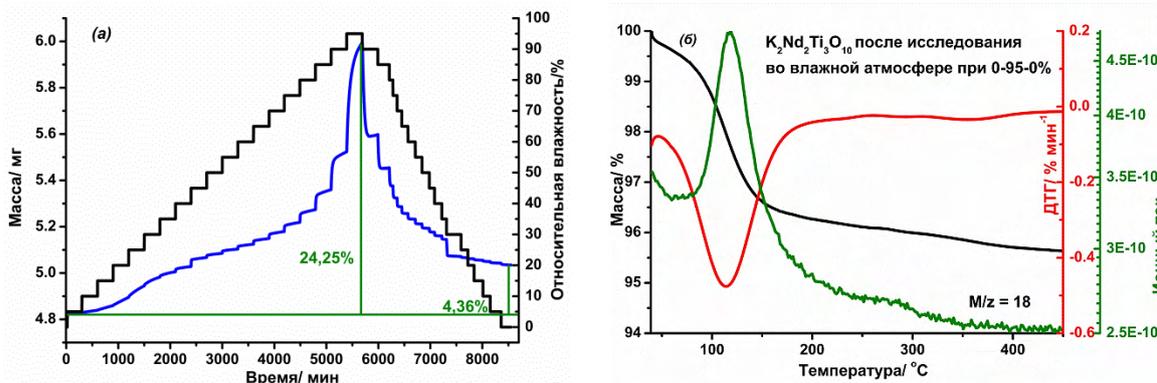


Рисунок 11. Результаты сорбционного динамического анализа $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (а) и СТА $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после эксперимента (б)

В ходе динамического сорбционного анализа для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ не наблюдается достижения равновесного значения массы на каждом участке относительной влажности. Однако экспериментальная кривая характеризуется

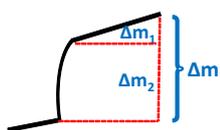


Рисунок 12. Схематическое изображение ступени прироста массы

приростом массы с постоянной скоростью. В связи с этим, каждую ступень можно описать двумя участками (Рис. 12), где общий прирост массы Δm складывается из Δm_1 , отвечающему медленному приросту массы с постоянной скоростью, и Δm_2 , соответствующему быстрому изменению массы при увеличении влажности.

Полученные данные позволяют получить экспериментальную кривую зависимости содержания воды в образце от относительной влажности – аналог изотермы сорбции. Зная угол наклона на каждой ступени и время выдерживания при заданной влажности, можно определить зависимость прироста массы Δm_1 (за счет медленного процесса) от относительной влажности. В свою очередь, разница значений Δm и Δm_1 позволяет рассчитать зависимость прироста массы Δm_2 , отвечающего быстрому процессу набора массы, от относительной влажности (Рис. 13). Именно данные скорости изменения массы от относительной влажности дают информацию о кинетике процессов сорбции, интеркаляции и протонирования, протекающих при контакте $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с влажной атмосферой.

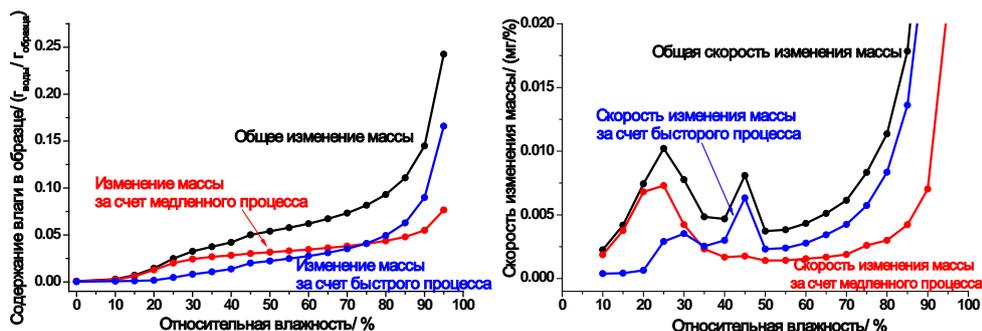


Рисунок 13. Зависимости содержания воды в образце и скорости изменения массы от ОВ

Полученные данные свидетельствуют о том, что при влажности до 10% содержание влаги в образце растет незначительно, что связано с адсорбцией воды на поверхности оксида. Зависимость скорости изменения массы от относительной влажности показывает, что основной вклад прироста массы при влажности от 10% оказывает медленный процесс, протекание которого ограничивалось диффузией молекул воды к поверхности. Вероятно, этот процесс связан с интеркаляцией воды в межслоевое пространство. Максимальная скорость интеркаляции достигается при 25% относительной влажности, после чего процесс замедляется вследствие стерических ограничений в структуре и заканчивается при 40% влажности.

В результате интеркаляции воды происходит расширение межслоевого пространства, что приводит к снятию диффузионных ограничений и возможности протекания других более быстрых процессов. Дальнейшее увеличение влажности приводит к резкому возрастанию скорости изменения массы при влажности 40% с максимальным значением при 45%, что, как предполагается, связано с ионным обменом катионов калия на протоны. Процесс протекает быстро и заканчивается уже при 50% влажности. В результате ионного обмена на поверхности оксида образуется гидроксид калия, который начинает активно сорбировать воду при дальнейшем увеличении относительной влажности. Это объясняет большой прирост массы при высоких влажностях. Следовательно, основной прирост массы описывается кинетической кривой, отвечающей быстрым процессам.

Химический состав $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после сорбционного эксперимента определялся с помощью термогравиметрического анализа (Рис. 14). Термогравиметрическая кривая показала наличие трех ступеней потери массы. Так, при температуре до 110 °С образец теряет воду вследствие процесса десорбции воды с поверхности оксида и выделения CO_2 в результате разложения гидрокарбоната калия. При дальнейшем нагревании до 210 °С происходит деинтеркаляция воды из межслоевого пространства. Увеличение температуры до 400 °С приводит к разложению частично замещенного соединения. Расчет показал, что химический состав полученного соединения равен $H_{0,62}K_{1,38}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 1,07 H_2O$.

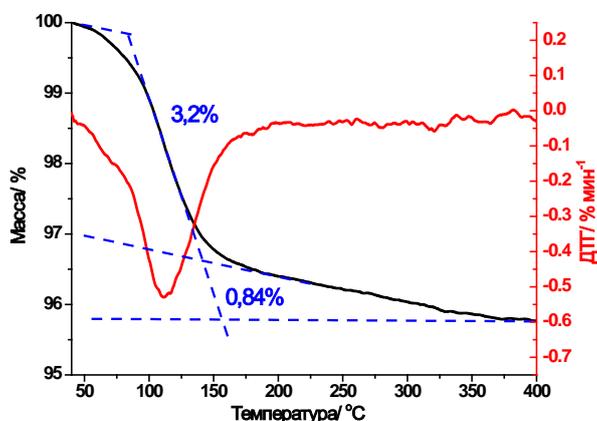


Рисунок 14. ТГ и ДТГ кривая образца после гравиметрии сорбции

Проверка модели процессов, протекающих во влажной атмосфере

Для подтверждения предложенной модели был проведен дополнительный эксперимент по исследованию образца во влажной атмосфере до 50% ОВ с последующей сушкой до 0% ОВ (Рис. 15), где должны закончиться процессы интеркаляции и протонирования, но еще не начнется необратимая хемосорбция

водяного пара гидроксидом калия, образующимся в ходе ионного обмена, так как данный процесс протекает при более высоких влажностях.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях влажности 0-95-0%. Процессы диффузии воды к поверхности, интеркаляции и протонирования идут с той же скоростью (Рис. 16).

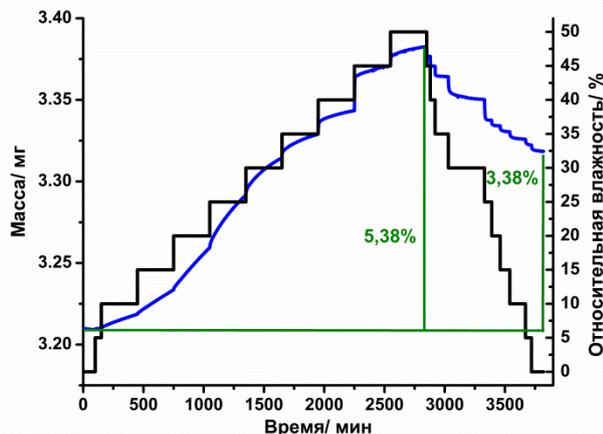


Рисунок 15. Результаты динамического сорбционного анализа $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, ОВ 0-50-0%

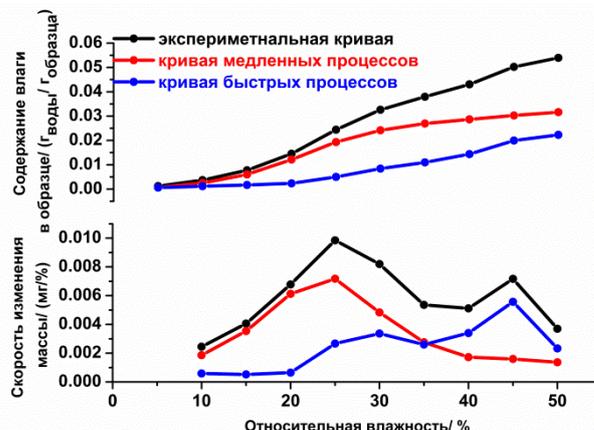


Рисунок 16. Зависимости содержания воды в образце и скорости изменения массы от ОВ

Химический состав соединения, полученного после эксперимента по выдерживания образца в условиях 0-50-0%, также контролировался термогравиметрическим анализом. Согласно проведенным расчетам формула соединения равна $H_{0,67}K_{1,33}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 1,06 H_2O$, что с учетом больших погрешностей определения химического состава вследствие малой навески образца близко к составу соединения, полученного в условиях изменения относительной влажности в диапазоне 0-95-0% - $H_{0,62}K_{1,38}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 1,07 H_2O$.

Калориметрия сорбции $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях 0-98-0% влажности

Результаты калориметрии сорбции показали наличие двух экзотермических эффектов при увеличении влажности от 0 до 98% (Рис. 17). Границы процессов при

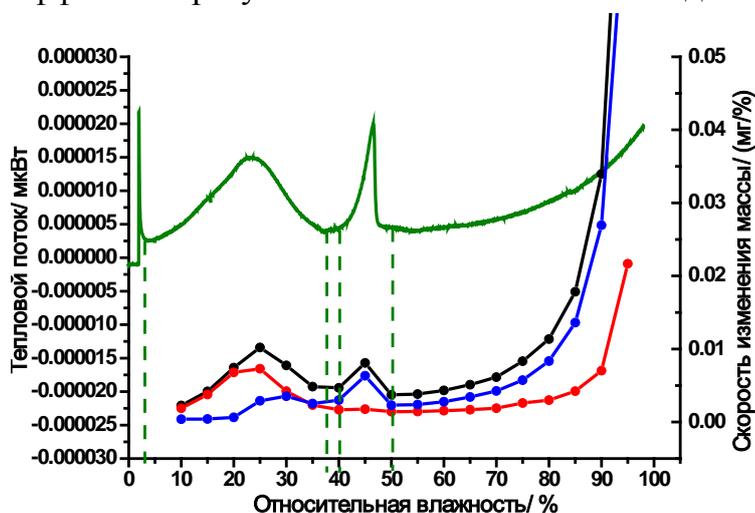


Рисунок 17. Результаты калориметрии сорбции и их согласование с гравиметрией сорбции

увеличении влажности до 98% согласуются с данными динамического сорбционного анализа. Пологий экзотермический эффект в интервале влажности 3-38% соответствует двум процессам. При низких влажностях до 10% тепловой эффект преимущественно связан с сорбцией влаги воздуха на поверхности образца. Заполнение поверхности оксида молекулами воды приводит к снятию

диффузионных ограничений для второго процесса – внедрения молекул воды в межслоевое пространство. Максимум пика лежит в районе 25% влажности, что согласуется с кривой скорости изменения массы. Дальнейшее увеличение влажности приводит к насыщению межслоевого пространства молекулами воды, в результате чего процесс заканчивается при 38%.

Второй экзотермический эффект при 40-50% влажности характеризует ионный обмен межслоевых катионов калия на протоны, что также видно на кривой скорости набора массы. Острая форма пика говорит о быстром протекании процесса. Дальнейший рост кривой теплового потока связан с хемосорбцией воды гидроксидом калия, который образуется на поверхности образца в результате процесса ионного обмена.

Значения тепловых эффектов гидратации и протонирования $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с учетом массы воды, поглощенной образцом на данном интервале влажности, дают следующие значения теплоты гидратации в интервале 3 – 38% ОВ $\Delta H = -28 \pm 1$ кДж/моль H_2O и теплоты ионного обмена в интервале 40 – 50% ОВ $\Delta H = -23 \pm 1$ кДж/моль H_2O . Теоретический расчет энтальпии интеркаляции по экспериментальным данным динамического сорбционного анализа при разных температурах показал близкое значение ($\Delta H = -16 \pm 5$ кДж/моль H_2O) к экспериментальному значению по результатам микрокалориметрии сорбции ($\Delta H = -23 \pm 1$ кДж/моль H_2O), полученному после разделения процессов сорбции и интеркаляции.

Химический состав, полученные после калориметрии сорбции, согласно данным термогравиметрического анализа определен как $H_{0,7}K_{1,3}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 1,06 H_2O$, что близко к составу, полученному после гравиметрии сорбции.

Основные результаты и выводы:

1. Установлены закономерности поведения слоистых перовскитоподобных оксидов, зарекомендовавших себя в качестве перспективных фотокатализаторов, в условиях их использования: в водном растворе, в условиях, моделирующих проточный реактор, на воздухе.
2. В результате проведенного комплексного термохимического и структурного исследования методами ТГА, ДСК и РФА процессов взаимодействия оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) с водой в течение различного времени выявлено влияние природы щелочного металла на ход гидратации и ионного обмена. Установлено, что для всех щелочных форм слоистых оксидов характерно протекание процессов протонирования, в случае $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ этот процесс сопровождается интеркаляцией воды в межслоевое пространство.
3. Обнаружена зависимость процесса протонирования от выбора катиона редкоземельного металла. Для Nd-содержащих соединений ионный обмен на протоны протекает быстрее по сравнению с La-содержащими аналогами

вследствие большей подвижности катионов щелочного металла в межслоевом пространстве, что связано с большим искажением титан-кислородных октаэдров и меньшим (по сравнению с La^{3+}) радиусом катионов Nd^{3+}

4. Получены устойчивые протонированные интеркалированные соединения $\text{H}_{1.64}\text{K}_{0.36}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0,61 \text{H}_2\text{O}$ (фаза I) и $\text{H}_{1.89}\text{K}_{0.11}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$ (фаза II) слоистого оксида $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ при непрерывном промывании водой. Фаза I является метастабильной и переходит в фазу II, характеризующуюся большей степенью замещения катионов калия на протоны. Количество интеркалированной воды для двух фаз одинаково, что говорит о предельном насыщении межслоевого пространства молекулами воды при взаимодействии оксида $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с водой.
5. Установлено поведение слоистого перовскитоподобного титаната $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и его устойчивых интеркалированных протонированных производных во влажной атмосфере. Фаза I и фаза II не претерпевают изменений при взаимодействии с влажной атмосферой, что говорит об устойчивости соединений в условиях возможной эксплуатации. В то время как $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ характеризуется приростом массы в условиях эксперимента, связанным с протеканием необратимых процессов – интеркаляции и протонирования.
6. Исследована кинетика протекания процессов интеркаляции и ионного обмена в условиях меняющейся влажности методами динамического сорбционного анализа и калориметрии сорбции. Установлено, что при относительной влажности ниже 40% для $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ характерны процессы сорбции воды на поверхности оксида с последующей интеркаляцией воды в межслоевое пространство, а при влажности 40-50% установлено протекание ионного обмена катионов калия на протоны. В результате взаимодействия $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с влажной атмосферой в изотермических условиях (25 °C) образуется фаза состава $\text{H}_{0,62}\text{K}_{1,38}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 1,07 \text{H}_2\text{O}$.
7. Экспериментально определены тепловые эффекты интеркаляции и ионного обмена при взаимодействии $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с влажной атмосферой методом калориметрии сорбции. Рассчитаны значения энтальпий процессов из экспериментальных данных динамического сорбционного анализа, проведенного при разных температурах. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений показало, что рассчитанная величина энтальпии интеркаляции с учетом погрешности (-16 ± 5 кДж/моль) близка к значению, полученному экспериментально (-23 ± 1 кДж/моль).

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. T. Utkina, M. Chislov, O. Silyukov, A. Burovikhina, I. Zvereva. TG and DSC investigation of water intercalation and protonation processes in perovskite-like layered structure of titanate $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016; 125: 281–287.

2. Silyukov O, Chislov M, Burovikhina A, Utkina T, Zvereva I. Thermogravimetry study of ion exchange and hydration in layered oxide materials // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012; 110: 187–192.
3. Rodionov I.A., Silyukov O.I., Utkina T.D., Chislov M.V., Sokolova Y.P., Zvereva I.A. Photocatalytic properties and hydration of perovskite-type layered titanates $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) // Russian Journal of General Chemistry. 2012; 82: 1191–1196.
4. T. Utkina, M. Chislov, M. Myshenkov, I. Rodionov, I. Zvereva. Water sorption by layered perovskite-type titanate $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ in humid atmosphere // Book of Abstracts 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC4), Moldova, Kishinev, 2017. P. 261.
5. Utkina T.D., Chislov M.V., Rodionov I.A., Zvereva I.A. Investigation of stability of layered perovskite-like titanate $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ in water and humid atmosphere by methods of thermal analysis // Book of Abstracts XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017), Russia, Novosibirsk, 2017. P. 389.
6. Utkina T.D. Chislov M.V., Myshenkov M.S., Rodionov I.A., Zvereva I.A. Water sorption by the layered photocatalyst $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ in humid atmosphere // Тезисы X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017», Россия, Санкт-Петербург, 2017 г., С. 138
7. Zvereva, I. Rodionov, T. Utkina, M. Chislov, O. Silyukov. Design of photocatalysts based on layered oxides for energy-saving processes of obtaining hydrogen from bioalcohols // Book of Abstracts of 10th World Congress of Chemical Engineering, Spain, Barcelona, 2017. P. 468.
8. Уткина Т.Д., Числов М.В., Зверева И.А. Исследование процессов интеркаляции и ионного обмена слоистого перовскитоподобного титаната $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ методами термического анализа // Тезисы XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016), Россия, Санкт-Петербург, 2016. С. 387-389.
9. I. Zvereva, M. Chislov, A. Burovikhina, T. Utkina, I. Rodionov, O. Silyukov. Thermal analysis for the investigation of photocatalysts on the base of layered oxides in water medium // Book of Abstracts of XXXVIII National Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics, Italy, Ischia, 2016. P. 18-19.
10. T.D. Utkina, M.V. Chislov, I.A. Zvereva. Complex study of hydration and protonation processes of layered titanates $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ by methods of thermal analysis // Book of Abstracts XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015), Russia, Nizhny Novgorod, 2015. P. 388.
11. T.D. Utkina. The complex study of hydration and protonation processes of layered titanates $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ // Book of Abstracts IX International Chemistry Conference for young scientists «Mendeleev 2015», Russia, St. Petersburg, 2015. P. 139.

12. T.D. Utkina. DSC investigation of hydration process of layered oxides $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ // Book of Abstracts IX International Chemistry Conference for young scientists «Mendeleev 2015», Russia, St. Petersburg, 2015. P. 140.
13. I. A. Rodionov, A.A. Burovikhina, T.D. Utkina, E.V. Mechtaeva, M. V. Chislov, I. A. Zvereva. Protonation and hydration of layered perovskite-like titanates and niobates // Book of Abstracts IV Russian-Mexican workshop on Nanoparticles, Nanomaterials and Nanoprocessing, Ensenada, Mexico, 2014. P. 64.
14. T.D. Utkina, I. A. Rodionov, E.V. Mechtaeva, Yu. P. Sokolova. Reactivity of layered perovskite-like photocatalysts $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K, Rb; Ln = La, Nd$) // Book of Abstracts ISRS-18 International Symposium on the reactivity of solids, Russia, St. Petersburg, 2014. P. 145-146.
15. Уткина Т.Д. Гидратация и ионный обмен слоистых перовскитоподобных фотокатализаторов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) // Тезисы VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии "Менделеев-2014", Россия, г. Санкт-Петербург, 2014. С. 224-225.
16. Уткина Т.Д., Силуков О.И., Зверева И.А. Гидратация слоистых перовскитоподобных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) // Тезисы Всероссийской конференции с международным участием «Высокотемпературная химия оксидных наносистем», Россия, г. Санкт-Петербург, 2013. С. 77.
17. Уткина Т.Д., Силуков О.И., Зверева И.А. Гидратация и протонирование слоистых титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) // Тезисы XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013), Россия, г. Санкт-Петербург, 2013. С. 201-202.
18. Родионов И.А., Буровихина А.А., Силуков О.И., Уткина Т.Д., Зверева И.А. Гидратация, протонирование и фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных титанатов и ниобатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ и $ANdNb_2O_7$ ($A = H, Li, Na, K, Rb, Cs; Ln = Nd, La$) // Тезисы второй всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов МИССФМ-2013», Россия, г. Новосибирск, 2013. С. 312-313.
19. O. Silyukov, M. Chislov, A. Burovichina, T. Utkina, I. Zvereva. Thermogravimetry study of ion exchange and hydration in layered oxide materials // Book of Abstracts 1st Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Romania, Craiova, 2011. P.110.