САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Ирина Алексеевна Зверева

Санкт-Петербург
2018

Содержание

1. ВВЕДЕНИЕ 4

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8

2.1. СТРУКТУРА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 8

2.1.1. Перовскитоподобные оксиды 8

2.1.2. Слоистые перовскитоподобные оксиды 9

2.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 11

2.2.1. Керамический метод получения слоистых оксидов 11

2.2.2. Методики синтеза перовскитоподобных оксидов при низких температурах 12

2.2.3. Синтез новых оксидов методами «мягкой» химии 14

2.2.3.1 Реакции ионного обмена 15

2.2.3.2 Реакции интеркаляции 20

2.3. ТРЕХСЛОЙНЫЕ СЛОЖНЫЕ ТИТАНАТЫ $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = LI, NA, K; LN = LA, ND): ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ 28

2.3.1. Структура слоистых оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ 28

2.3.2. Термическая устойчивость слоистых титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ 29

2.3.3. Процессы гидратации и ионного обмена трехслойных титанатов 29

2.3.4. Свойства трехслойных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ 31

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 38

3.1. ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ 38

3.2. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ И ПРОТОНИРОВАНИЯ 38

3.2.1. Взаимодействие $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd) с водой при длительном выдерживании 38

3.2.2. Взаимодействие $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой при непрерывном промывании 39

3.2.3. Исследование $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере 39

3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ 40

3.3.1. Исследование структуры образцов 40

3.3.2. Исследование морфологии образцов 42

3.3.3. Методы термического анализа 43

3.3.4. Исследование сорбции влаги образцом 48

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 50

4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОКСИДОВ $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ 50

4.1.1. Установление фазового состава соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ 50

4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ В ТЕЧЕНИЕ 1-14 СУТОК 52

4.2.1. Результаты изучения взаимодействия $K_2La_2Ti_3O_{10}$ с водой 52

4.2.1.1 Анализ фазового состава 52

4.2.1.2 Результаты термических методов анализа 54

4.2.1.3 Определение фазового состава при высоких температурах 57

4.2.1.4 Расчет состава полученных соединений из данных термогравиметрии 58

4.2.1.5 Определение тепловых эффектов процессов дегидратации 59

4.2.2. Результаты исследования поведения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде 61

4.2.2.1 Анализ фазового состава 61

4.2.2.2 Результаты термогравиметрии с анализом газовой фазы 63

4.2.2.3 Анализ фазового состава при высоких температурах 66

4.2.2.4 Расчет состава полученных соединений по данным термогравиметрии 67

4.2.2.5 Определение тепловых эффектов дегидратации 68

4.2.3. Результаты исследования $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ в воде 71

4.2.3.1 Анализ фазового состава 71

4.2.3.2 Термическая устойчивость полученных соединений ... 72
4.2.3.3 Расчет состава соединений $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ по данным термогравиметрии ... 74
4.2.4. Результаты исследования $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде ... 74
4.2.4.1 Анализ фазового состава ... 74
4.2.4.2 Термическая устойчивость полученных образцов ... 76
4.2.4.3 Определение фазового состава при высоких температурах ... 77
4.2.4.4 Расчет состава соединений $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ согласно данным термогравиметрии ... 78
4.2.5. Результаты исследования $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ в воде ... 79
4.2.5.1 Анализ фазового состава ... 79
4.2.5.2 Термическая устойчивость полученных соединений ... 80
4.2.5.3 Расчет состава образцов $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ по результатам термогравиметрии ... 82
4.2.6. Результаты исследования $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде ... 82
4.2.6.1 Анализ фазового состава ... 82
4.2.6.2 Термическая устойчивость полученных соединений ... 84
4.2.6.3 Расчет состава $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ по результатам термогравиметрии ... 85
4.2.7. Обсуждение результатов серии соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = K, Na, Li; Ln = La, Nd), полученных при взаимодействии с водой в течение различного времени ... 86
4.3. Исследование устойчивых фаз $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, полученных при непрерывном промывании водой ... 91
4.3.1. Анализ фазового состава ... 91
4.3.2. Термическая устойчивость полученных соединений ... 93
4.3.3. Анализ фазового состава при высоких температурах ... 95
4.3.4. Анализ газовой фазы при нагревании образцов ... 96
4.3.5. Расчет состава полученных устойчивых фаз ... 97
4.3.6. Определение тепловых эффектов дегидратации ... 98
4.3.7. Результаты исследования устойчивости полученных фаз во влажной атмосфере ... 100
4.4. Исследование взаимодействия $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с влажной атмосферой ... 102
4.4.1. Результаты исследования поведения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере (RH = 100%) ... 102
4.4.1.1 Анализ фазового состава ... 102
4.4.1.2 Результаты исследования морфологии поверхности ... 103
4.4.1.3 Термическая устойчивость соединений с анализом выделяющихся газов ... 104
4.4.1.4 Определение фазового состава при нагревании образца ... 106
4.4.1.5 Анализ химического состава $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, полученного при контакте с влажной атмосферой (ОВ = 100%) в течение суток ... 106
4.4.2. Результаты динамического сорбционного анализа $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ ... 107
4.4.2.1 Результаты исследования поведения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере в изотермических условиях ... 107
4.4.2.2 Анализ химического состава $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после взаимодействия с влажной атмосферой ... 112
4.4.2.3 Обсуждение результатов термогравиметрии и сорбционного динамического анализа ... 115
4.4.3. Результаты калориметрии сорбции $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях 0-98-0% влажности ... 119
4.4.4. Результаты исследования поведения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере при разных температурах ... 122
4.4.5. Расчет теоретического значения теплоты интеркаляции ... 126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ... 132
ВЫВОДЫ ... 134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ... 137

1. Введение

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 в той или иной области 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.

Целью данной работы является 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 выявления 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.

На защиту выносятся следующие положения:

1) 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.
2) Устойчивость протонированных и интеркалированных фаз $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$
3) Методика исследования процессов интеркаляции и протонирования слоистых перовскитоподобных оксидов во влажной атмосфере
4) Описание процессов интеркаляции и протонирования, протекающих при изучении поведения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях изменяющейся влажности

Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях, в частности на 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).

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

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».

2. Литературный обзор

2.1. Структура перовскитоподобных соединений

2.1.1. Перовскитоподобные оксиды

Перовскитоподобные оксиды – соединения оксидов металлов, отвечающие формуле ABX_3, с кристаллической структурой, которая может быть получена с использованием различных элементов и условий синтеза. ABX_3 соответствует идеальной кубической структуре перовскита, отвечающей пространственной группе $Pm\bar{3}m$ (Рисунок 1).

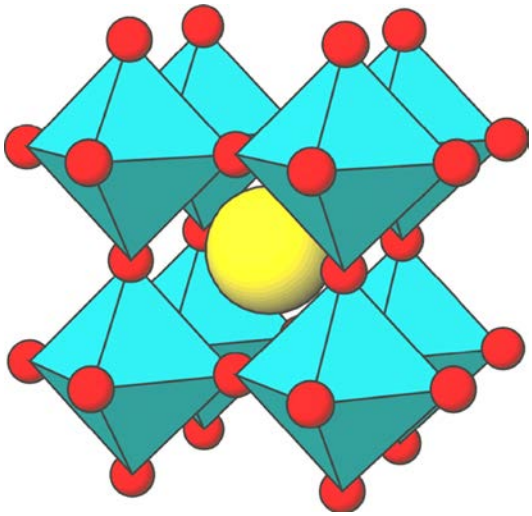


Рисунок 1. Структура перовскита ABX_3

Катионы металлов в A и B позициях расположены в 12- и 6-координированном окружении X-анионов, причем радиус катиона A больше, чем радиус катиона B. Восемь BX_6 октаэдров с общими вершинами образуют трехмерную структуру кубической ячейки, центром которой являются катионы в позиции A. В октаэдрических позициях могут находится небольшие катионы с валентностью I, II, III, IV, V или VI, в то время как в 12-координированных позициях располагаются моно-, ди- и тривалентные катионы большего размера [1].

Кристаллографическое поведение перовскитов представляет большой интерес, поскольку большинство структур близко к идеальной. Однако на практике зачастую структура перовскита претерпевает искажение кристаллической решетки, что приводит к трансформации кристаллической фазы с понижением симметрии до ортогональной, тетрагональной, моноклинной и триклинной [2].

В качестве меры отклонения структуры от идеальной был введен «коэффициент толерантности», определяемый по формуле (1):

$$t = (r_A + r_X) / (\sqrt{2}\,(r_B + r_X)) \quad (1)$$

Это выражение применимо в условиях комнатной температуры к эмпирическим ионным радиусам. Для идеального перовскита t равно единице; однако, структура перовскита сохраняется и для более низких значений t ($0{,}75 < t \leq 1$), но претерпевает искажения, характеризующиеся снижением симметрии.

Искажения решетки и изменения структуры можно регулировать температурой, давлением, химическим составом соединений. В частности, как правило, с повышением температуры, перовскиты, подвергаются серии переходов к более высокой симметрии [3].

2.1.2. Слоистые перовскитоподобные оксиды

Слоистые перовскитоподобные оксиды – кристаллические соединения, в которых слой перовскита чередуется со слоем другой структуры. Выделяют три класса слоистых перовскитоподобных соединений, различающихся структурой межслоевого пространства: фазы Диона-Якобсона, Ауривиллиуса и Раддлесдена-Поппера.

На протяжении многих лет слоистые перовскитоподобные оксиды зарекомендовали себя как универсальные материалы, обладающие широким спектром уникальных свойств, таких как сверхпроводящие свойства, каталитические [4] и фотокаталитические свойства [5], [6], люминесцентные свойства [7], высокая ионная проводимость [8], [9], [10], колоссальное магнетосопротивление [10] и др. А последние работы [11], [12], [13] говорят о повышенном внимании к таким материалам при разработке высокоэффективных фотогальванических элементов.

Фазы Раддлесдена-Поппера

Фазы Раддлесдена-Поппера являются наиболее распространенными и интенсивно изучаемыми в последние десятилетия. Они отвечают общей формуле $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (A – катион щелочного, щелочноземельного или редкоземельного металла, B – катион переходного металла, например, Ti, Pb, Sn), в которой характерно чередование слоев структуры перовскита (P) и фрагментов структуры каменной соли (RS) в последовательности –Pn–RS–Pn–RS–, где n – толщина перовскитного слоя. При этом перовскитные блоки сдвинуты относительно друг друга на ½.

Впервые о структуре Раддлесдена-Поппера было сообщено в 1950-х годах для серии соединений $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ [14]. Такие структуры состоят из перовскитных блоков октаэдров TiO_6, связанных вершинами с 12-тикоординированными атомами стронция.

Интерес к данным структурам возрос с обнаружением явления сверхпроводимости в 1980-х годах для K_2NiF_4 [15]. В 90-ые годы соединения, принадлежащие фазам Раддлесдена-Поппера, активно изучались на предмет ионной проводимости [16]. В настоящее время исследования фаз Раддлесдена-Поппера направлены на получение новых функциональных материалов с заданными свойствами и модификацию существующих соединений.

Фазы Ауривиллиуса

Фазы Ауривиллиуса описываются общей формулой $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+3}$ и характеризуются чередованием перовскитных слоев со слоями, имеющими структуру флюорита, образованными ионами висмута и кислорода. В связи с этим в статьях авторы сообщают о соединениях с общей формулой $(Bi_2O_2)A_{n-1}B_nO_{3n+1}$.

Фазы Ауривиллиуса отличаются проявлением сегнетоэлектрических свойств, которые обнаружены для соединений с катионами A = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, K^+, Na^+, и катионами металлов B = Ti^{4+}, Fe^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}.

Помимо этого есть работы, где соединения, относящиеся к классу фаз Ауривиллиуса, характеризуются целым набором свойств: полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами, что, например, характерно для системы оксидов $Bi_4Ti_3O_{12}$ – $BiFeO_3$ [17].

Фазы Диона-Якобсона

Фазы Диона-Якобсона характеризуются общей формулой $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ (A’ – щелочной металл, A – щелочноземельный или редкоземельный элемент, B – пятивалентный атом, например, Ta, Nb). Как правило, структура этих соединений включает перовскитные слои, разделенные слоями, в которых находятся только катионы металлов, как правило, щелочных или щелочноземельных.

Для соединений со структурой фаз Диона-Якобсона характерны процессы ионного обмена и интеркаляции различных молекул в межслоевое пространство [18]–[20]. Помимо этого, такие вещества проявляют ряд уникальных физико-химических свойств, таких как ионная проводимость [21]–[23], фотокаталитическая активность в

реакциях расщепления воды под действие света в ультрафиолетовой области [24], [25], сверхпроводимость [26], [27], люминесценция [28] и другие.

2.2. Методы получения перовскитоподобных соединений

Практически все стандартные методы, применяемые для синтеза твердых материалов, могут быть использованы для получения оксидов со структурой перовскита. Среди них – твердофазный синтез, золь-гель синтез, гидротермальный синтез, синтез при высоких давлениях, механо-активационный синтез и другие.

Важно отметить, что различные методы синтеза могут привести к соединениям с тем же химическим составом, но различной кристаллической симметрией и даже разным структурам. Кроме того, большинство перовскитоподобных соединений являются многофазными. По этим причинам хорошо контролируемые условия синтеза необходимы не только для получения чистых и хорошо кристаллизованных материалов, а также для стабилизации метастабильных фаз [1].

В данной главе рассматриваются основные методы, используемые для синтеза слоистых перовскитоподобных оксидов с заданными свойствами.

2.2.1. Керамический метод получения слоистых оксидов

Одним из самых распространенных и классических методов синтеза слоистых перовскитоподобных оксидов является высокотемпературный твердофазный синтез. Он представляет собой реакцию между смесями составляющих оксидов или их прекурсоров (карбонатов, нитратов и т.д.), взятых в стехиометрических количествах согласно уравнению реакции, при нагревании полученной шихты в течение длительного времени при высоких температурах. Такие реакции протекают медленно, поэтому для преодоления малых скоростей диффузии в твердотельной реакции применяют перетирание и нагрев для получения чистых порошков.

В некоторых случаях необходимо подбирать специальные условия синтеза. Так, соединения, содержащие Pb (II) в А-позиции структуры перовскита, часто трудно получить из-за летучести оксида свинца. Эту проблему можно преодолеть путем нагревания реагентов с использованием избытка оксида свинца или путем проведения реакции при относительно низких температурах в начале реакции с постепенным нагреванием до высокой [3].

Соединения $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd; A = K, Na), как правило, получают путем обычной твердофазной реакции из смеси соответствующих оксидов и в качестве источника щелочного элемента – карбонатов и нитратов. Синтез происходит при температуре 1000–1100 °C.

Так, например, в статье [29] титанаты $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ и $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ получены по керамической методике. Стехиометрические количества предварительно прокаленных Nd_2O_3, TiO_2 и соответствующих нитратов (KNO_3, $NaNO_3$), взятых в 20% избытке, перетирались и прессовались в таблетки, которые помещали в платиновый тигель и прокаливали на воздухе при 1000 ^oC в течение суток.

$K_2La_2Ti_3O_{10}$ также получается твердофазным методом [30]. Исходными материалами являлись K_2CO_3 (взятый с 30% избытком), La_2O_3 и TiO_2. Реагенты смешивали и прокаливали при температуре 550 ^oC в течение 12 часов и при 1100 ^oC в течение 6 часов. Небольшой избыток карбонатов и нитратов необходим для компенсации потери щелочного металла вследствие испарения при нагревании.

2.2.2. Методики синтеза перовскитоподобных оксидов при низких температурах

Часто перовскитоподобные слоистые оксиды получают в более мягких низкотемпературных условиях. Как правило, это необходимо для получения метастабильных фаз, которые нельзя получить при высоких температурах с помощью классического твердофазного синтеза.

Одним из таких методов синтеза является «прекурсорная методика», когда карбонаты металлов соосаждаются в нужных пропорциях, а затем претерпевают разложение путем нагревания [31]. Этот метод позволяет получить более однородную исходную смесь и добиться снижения температуры реакции. Подобные процедуры включают соосаждение оксалатов или цитратов и других материалов. Методика часто используется для синтеза новых оксидов со сверхпроводящими свойствами.

Другим методом синтеза, часто применяемым в последние годы, является золь-гель метод. В основе метода лежит гидролиз определенных химических веществ в контролируемых условиях для получения необходимых прекурсоров для синтеза оксидов. Наиболее распространенными системами являются алкоксиды металлов, которые способны образовывать гомогенные растворы в различных растворителях. Эти

растворы затем превращают в гели, которые путем высушивания или нагревания образуют керамические материалы. Среди неалкоксидных прекурсоров находят применение нитраты, карбоксилаты, ацетилацетонаты, хлориды и другие неорганические вещества.

Благодаря этому методу удается значительно понизить время и температуру синтеза. Так, $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ был получен по золь-гель методу при сгорании из исходных соединений ($Ti(OBu)_4$), KOH и $Nd(NO_3)_3$ с использованием стеариновой кислоты как комплексообразователя [32]. В результате время синтеза снизилось с 11 до 2 часов при снижении температуры с 1100 ^oC до 800 ^oC. По сравнению с традиционным твердофазным синтезом золь-гель метод позволил получить частицы меньшего размера с большей удельной площадью поверхности (более 16,97 $м^2/г$).

Авторы статьи [33] синтезировали золь-гель методом соединение $A_2La_2Ti_3O_{10}$: Eu^{3+} (A = Na, K), проявляющее люминесцентные свойства. Сравнение ионной проводимости, термической стабильности и квантового выхода полученных соединений $K_2La_{1.0}Eu_{1.0}Ti_3O_{10}$ и $Na_2La_{1.0}Eu_{1.0}Ti_3O_{10}$ показало, что более эффективным люминофором для светодиодов является калий-содержащий слоистый оксид.

Еще одним распространенным методом синтеза перовскитоподобных оксидов является гидротермальный метод, который представляет собой процесс получения кристаллических неорганических веществ в условиях, моделирующих физико-химические процессы образования минералов в земных недрах. Метод основан на способности воды растворять вещества при высокой температуре (до 500 ^oC) и давлении (10-80 МПа, иногда до 300 МПа), практически нерастворимые в обычных условиях (оксиды, силикаты, сульфиды и др.).

Гидротермальный синтез является экологически чистым методом с точки зрения энергосбережения. Более низкая температура реакции позволяет избежать таких проблем как контроль стехиометрии и улетучивание прекурсоров. В зависимости от температуры реакции гидротермально синтезированные продукты могут быть аморфными, кристаллическими и безводными. Температура реакции также позволяет контролировать размер частиц [34].

Выделяют два способа гидротермального синтеза. Первый способ заключается в растворении исходных реагентов и их взаимодействии между собой, в результате чего образуются соединения в одной реакционной ячейке. Если при растворении реагенты не

взаимодействуют, применяют второй способ: растворы каждого из реагентов готовят в отдельных емкостях, а, собственно, синтез происходит при смешении этих растворов; при этом часто достигается полное превращение исходных компонентов в конечный кристаллический продукт.

Таким образом, например, могут быть получены фотокатализаторы, обладающие более высокой активностью по сравнению с полученными твердофазным методом. Так, в статье [35] $K_2La_2Ti_3O_{10}$ синтезирован гидротермальным и твердофазным методами. Обнаружено, что фотокаталитическая активность $K_2La_2Ti_3O_{10}$, приготовленного гидротермальным методом в 2 раза выше (58,2 мкл/ч), чем $K_2La_2Ti_3O_{10}$, приготовленного по методу твердофазного синтеза (26,9 мкл/ч); размер частиц соединения, полученного гидротермальным методом, меньше, чем у приготовленного по методу твердофазного синтеза.

2.2.3. Синтез новых оксидов методами «мягкой» химии

Оксиды переходных металлов со структурой перовскита занимают важную позицию с исследовательской точки зрения ввиду их широкого диапазона технологически важных свойств материалов. Традиционный синтез этих материалов предполагает высокотемпературные твердофазные реакции неорганических солей и оксидов, что исключает возможность получения метастабильных перовскитов. Поэтому исследовательские усилия в настоящее время направлены к разработке альтернативных низкотемпературных реакций, которые позволяют синтезировать функциональные метастабильные фазы перовскитов посредством реакций «мягкой» химии.

Катионный состав слоистых перовскитоподобных оксидов определяет физико-химические свойства материала. Поэтому получение соединений с заданной структурой и элементным составом является одним из актуальных направлений в химии твердофазных соединений.

В последнее время для создания новых соединений применяют низкотемпературные реакции в одну или несколько последовательных стадий. Таким образом, удается спроектировать новое соединение, отличающееся от исходной структуры только небольшими фрагментами, что позволяет контролировать состав соединения и определять его физико-химические свойства [36], [37].

Реакции «мягкой» химии разрабатываются по ретросинтетическому подходу, цель которого сначала определить конечную структуру, а затем разработать последовательность реакций до образования исходных материалов. Такой подход является мощным инструментом для создания новых соединений с контролируемой структурой и морфологией.

Низкотемпературные реакции используются для предотвращения разрыва связей исходного соединения, в результате чего образуются метастабильные соединения, неустойчивые при высоких температурах твердофазного синтеза, но кинетически устойчивые при низких температурах. Наиболее распространенными реакциями «мягкой» химии являются реакции ионного обмена, интеркаляции, дегидратации, окисления-восстановления.

2.2.3.1 Реакции ионного обмена

Ионный обмен является наиболее распространенной низкотемпературной твердотельной реакцией, характерной для слоистых перовскитов. С помощью этого процесса можно синтезировать множество слоистых оксидов с различными свойствами и структурой.

Впервые реакции ионного обмена были открыты для соединений со структурой фаз Диона-Якобсона. Они заключались в замещении больших межслоевых катионов, таких как Cs^+, Rb^+, K^+ на катионы с меньшим радиусом, например, Na^+, Li^+ (Рисунок 2), где в качестве ионообменной среды использовались расплавленные нитраты соответствующих солей [36].

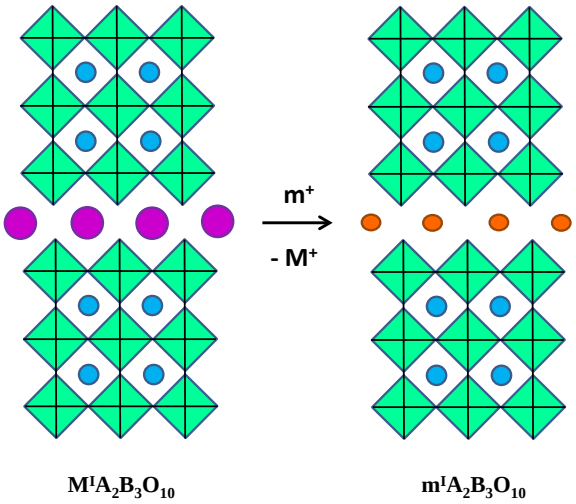


Рисунок 2. Ионный обмен больших по размеру катионов на малые в фазах Диона-Якобсона

Фазы Диона-Якобсона, содержащие в межслоевом пространстве катионы с малым радиусом трудно синтезировать твердофазным методом при температурах >1000°C, так как при данных температурах более стабильными являются трехмерные структуры [38]. Синтез структур с катионами меньшего радиуса в межслоевом пространстве путем ионного обмена позволяет получить новые соединения, обладающие высокой ионной проводимостью и применимые в дальнейших низкотемпературных реакциях.

Обмен катионов щелочных металлов на двухвалентные катионы в фазах Диона - Якобсона также возможен, хотя в результате заполненным оказывается менее половины межслоевого пространства (Рисунок 3) [39].

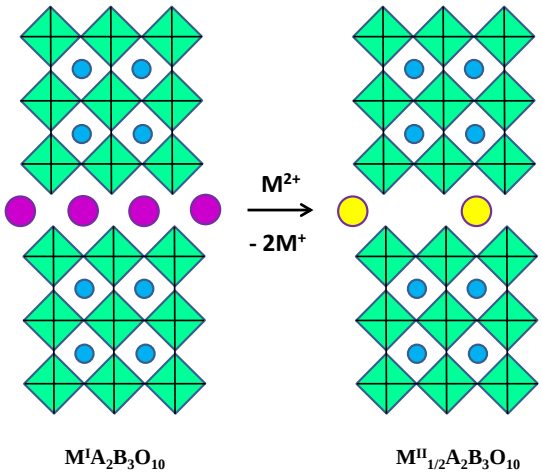


Рисунок 3. Ионный обмен двухвалентных катионов в фазах Диона-Якобсона

Фазы Раддлесдена-Поппера также склонны к реакциям ионного обмена [40]. Как и в случае фаз Диона-Якобсона, для них возможно замещение катионов большого радиуса, таких как Rb^+, K^+ на катионы с меньшим радиусом, например, Na^+, Li^+ (Рисунок 4) в расплавах соответствующих нитратов [36].

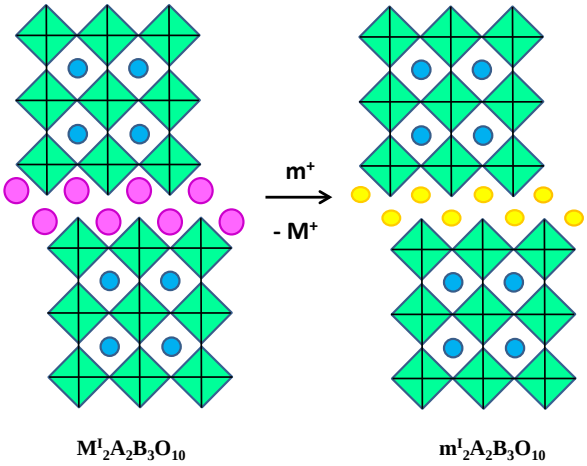


Рисунок 4. Ионный обмен катионов большого радиуса на катионы малого радиуса в фазах Раддлесдена-Поппера

Типичными реакциями для фаз Раддлесдена-Поппера является замещение двух одновалентных катионов в межслоевом пространстве на один двухвалентный (Рисунок 5), при этом фаза Раддлесдена-Поппера переходит в фазу Диона-Якобсона [41].

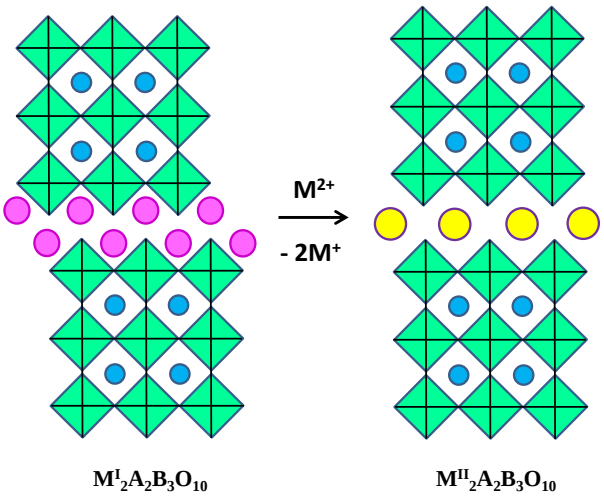


Рисунок 5. Ионный обмен одновалентных катионов на двухвалентные в фазах Раддлесдена-Поппера

Ионный обмен на протоны происходит при обработке исходного слоистого оксида раствором кислоты, в результате чего образуются «твердые кислоты» (Рисунок 6). Многие литературные источники указывают на получение водородзамещенных форм фаз Диона-Якобсона и Раддлесдена-Поппера в растворах минеральных кислот [29], [40], [42], [43]. Такие реакции открывают широкие возможности синтеза и использования этих протонированных форм, в частности, для интеркаляции органических оснований и спиртов [44], [45], [46].

Частично замещенные или полностью протонированные соединения также представляют большой интерес вследствие их применения, например, в качестве фотокатализаторов. Так, было обнаружено, что искажение титан-кислородных октаэдров за счет замещения катионов щелочного металла на протоны способно приводить к увеличению фотокаталитической активности по сравнению с исходными незамещенными соединениями [47].

Известны работы по замещению протонов на катионы щелочных и щелочноземельных металлов слоистых перовскитоподобных протонированных форм в щелочных растворах (Рисунок 6). По своей природе это кислотно-основные реакции с участием межслоевых катионов. Так, авторы статьи [48] осуществляли обратное превращение протонированной формы слоистых оксидов в щелочную форму, в

результате чего было получено соединение с большими по размеру катионами в межслоевом пространстве, которые невозможно синтезировать по керамической методике. Это особенно важно, так как в отличие от фаз Диона-Якобсона, в фазах Раддлесдена-Поппера соединения с большими межслоевыми катионами менее стабильны. Это связано с тем, что межслоевые катионы в структуре фаз Раддлесдена-Поппера координируются с аксиальным атомами кислорода перовскитного слоя с образованием слоя со структурой каменной соли. Катионы большего радиуса образуют менее стабильный слой в такой координации.

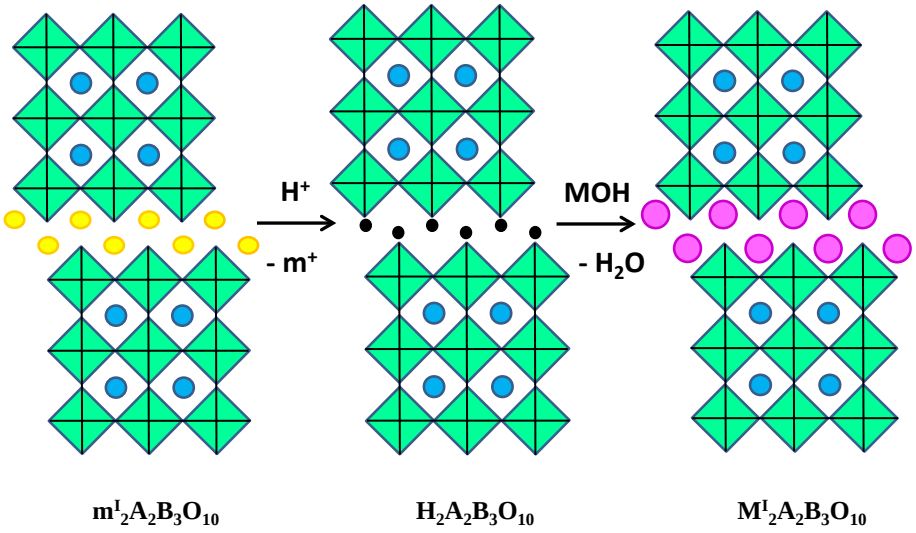


Рисунок 6. Ионный обмен на протоны и последующее их замещение на щелочные и щелочноземельные металлы в щелочном растворе в фазах Раддлесдена-Поппера

Помимо замещения одного вида катионов на другие известны реакции ионного обмена на более сложные структурные единицы [36], [49]. Эти реакции позволяют получать структуры с более сложным наложением слоев. Так, в результате ионного обмена $RbLaNb_2O_7$ в расплавах галогенидов меди CuX_2 (X = Cl, Br) получен сложный оксид $(CuCl)LaNb_2O_7$ [37]. Этот процесс довольно сильно изменяет структуру перовскита, в соединении присутствует сочетание слоев перовскита с межслоевой сетью связанных между собой $[CuCl]^+$ (Рисунок 7).

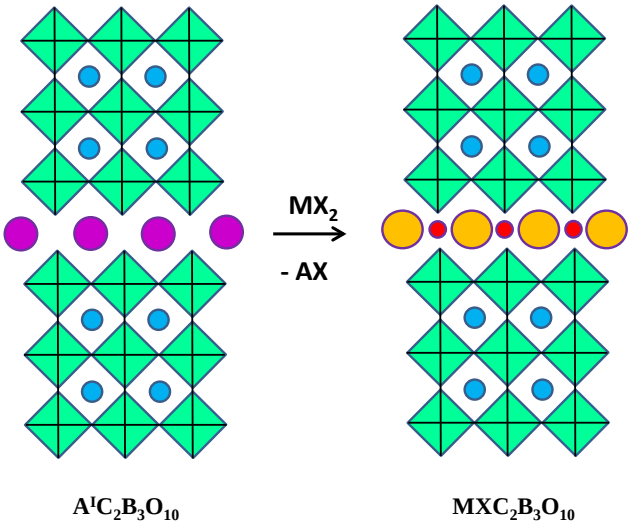


Рисунок 7. Ионный обмен на галогениды металлов в фазах Диона-Якобсона

Ионным обменом можно получить фазу Ауривиллиуса из фазы Раддлесдена-Поппера при взаимодействии с производными висмута. Так, например, было получено соединение $Bi_2O_2[La_2Ti_3O_{10}]$ при взаимодействии $K_2La_2Ti_3O_{10}$ с BiOCl [36]. В результате этого процесса два катиона калия замещаются на слой $[Bi_2O_2]^{2+}$ (Рисунок 8). Аналогичные реакции проведены и для фаз Диона-Якобсона. Так, из $KLaNb_2O_7$, имеющего структуру фаз Диона-Якобсона, ионным обменом с $PbBiO_2Cl$ получено соединение $PbBiO_2[LaNb_2O_7]$ со структурой фаз Ауривиллиуса.

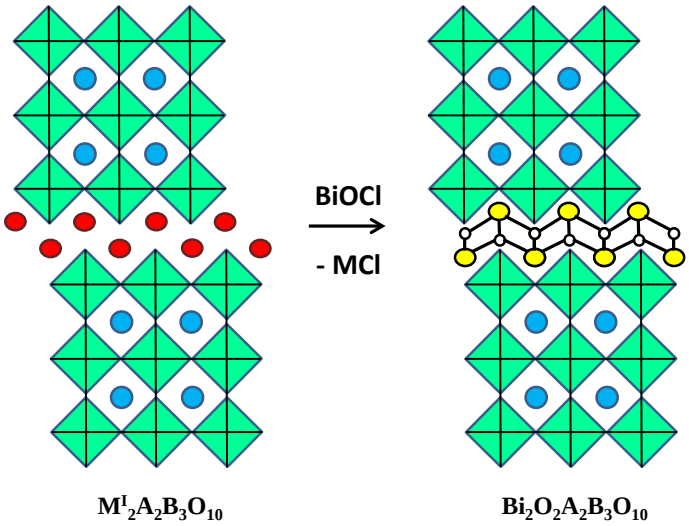


Рисунок 8. Образование фазы Ауривиллиуса из фазы Раддлесдена-Поппера путем ионного обмена с BiOCl

Таким образом, процессы ионного обмена позволяют получить широкий спектр новых структур из исходных фаз Диона-Якобсона и Раддлесдена-Поппера. Используя рассмотренные и другие реакции можно синтезировать, например, новые фазы Ауривиллиуса, которые могут обладать сегнетоэлектрическими свойствами. Проведение

ионообменных реакций на другие структурные единицы, например, такие как оксиды меди и марганца, возможно, позволит получать соединения со сверхпроводимостью и высоким магнетосопротивлением.

2.2.3.2 Реакции интеркаляции

Еще одним видом реакций «мягкой» химии являются реакции интеркаляции. Интеркаляция – это обратимый процесс, в ходе которого молекулы вещества, так называемого интеркалята, внедряются в межслоевое пространство слоистого оксида. Процесс интеркаляции не приводит к значимым структурным изменениям и характеризуется только увеличением линейных размеров в направлении, перпендикулярном к плоскости слоев [50].

Расширение межслоевого пространства в одном направлении можно использовать для дальнейших реакций, так как структура межслоевого пространства в данном случае представляет собой «нано-реактор» для дальнейших химических превращений. Свойства интеркалированных соединений определяются заселенностью межслоевого пространства, которое может оказывать влияние и на адсорбцию молекул на поверхность и приводить к изменению характеристик материала [51].

Различают следующие виды процессов интеркаляции:

1) Восстановительная интеркаляция
2) Окислительная интеркаляция
3) Интеркаляция нейтральных молекул

Восстановительная интеркаляция

Одним из условий протекания восстановительной интеркаляции является наличие в структуре соединения свободной пространственной вакансии. Она может находиться как в блоке перовскита, так и между перовскитными слоями. Фазы Раддлесдена-Поппера не имеют свободных вакансий в структуре, следовательно, восстановительная интеркаляция для них не характерна. Однако для фаз Диона-Якобсона данный процесс имеет место вследствие заполнения межслоевого пространства половиной катионов.

Так, из соединения $RbLaNb_2O_7$ со структурой фаз Диона-Якобсона путем восстановительной интеркаляции можно получить соединение $Rb_2LaNb_2O_7$, имеющее структуру фаз Раддлесдена-Поппера (Рисунок 9) [21]. В ходе этого процесса атомы рубидия интеркалируют в межслоевое пространство, которое уже занимают катионы Rb^+, находившиеся там изначально, что вызывает изменение структуры. Далее

происходит окислительно-восстановительная реакция, Nb^{5+} восстанавливается до Nb^{4+}, а Rb^0 окисляется до Rb^+. Аналогичные исследования проводились и для других соединений ряда фаз Диона-Якобсона.

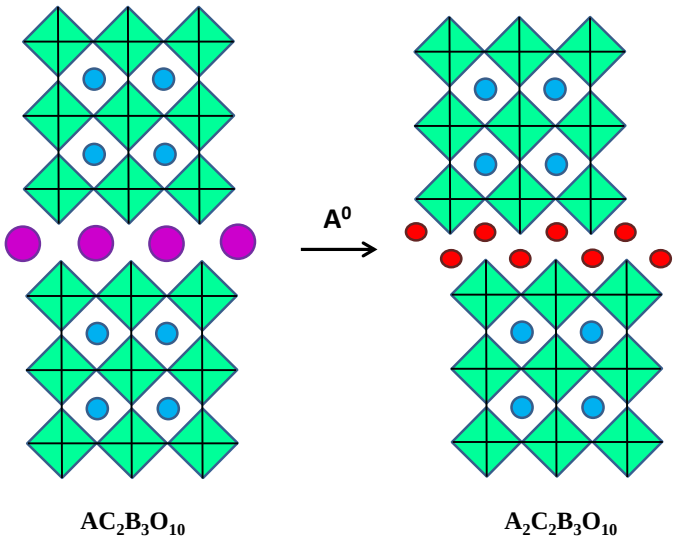


Рисунок 9. Получение фазы Раддлесдена-Поппера из фазы Диона-Якобсона путем восстановительной интеркаляции

Как уже отмечалось, для фаз Раддлесдена-Поппера не характерно протекание восстановительной интеркаляции, однако создание в межслоевом пространстве вакансии делает этот процесс возможным. Так, авторы статьи [52] получали соединения $Na_{0,5}Ca_{0,4}TiO_4$ и $Na_{1.1}Ca_{0.6}La_2Ti_3O_{10}$ путем ионного обмена катионов натрия оксидов $NaLaTiO_4$ и $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ на катионы Ca^{2+} с последующей восстановительной интеркаляцией с металлическим Na.

Ранние исследования по восстановительной интеркаляции фаз Ауривиллиуса были осуществлены с литием с помощью химических и электрохимических процессов. Так, было показано, что в $Bi_4Ti_3O_{12}$ может интеркалировать в межслоевое пространство 2 моля лития между слоем Bi-O с образованием $Li_2Bi_4Ti_3O_{12}$ [53]. Другая научная группа показала, что подобная интеркаляция приводит к образованию $LiBi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$ из $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$ [54]. Следует отметить, что некоторые из производных Li-интеркалированных фаз при взаимодействии с водой расслаиваются. Такое поведение отмечается и для рассмотренных выше оксидов $Li_2Bi_4Ti_3O_{12}$ и $LiBi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$.

В первую очередь реакции восстанавливающей интеркаляции интересны тем, что они позволяют манипулировать валентностью составляющих оксид ионов, что может быть весьма полезно для разработки веществ с различными электронными свойствами.

Окислительная интеркаляция

Окислительные процессы с участием интеркаляции также могут быть эффективным в процессах превращения слоистых перовскитов. Окислительная интеркаляция протекает либо между узлами межслоевого пространства, либо в анионных вакансиях в блоке перовскита.

Для ряда соединений, имеющих анионные вакансии, например, таких как $Sr_3Fe_2O_6$, Nd_2CuO_4, $LaSrMnO_4$ возможны реакции интеркаляции фтора в междоузлия межслоевого пространства. Так, например, в Nd_2CuO_4 изначально деинтеркалировали кислород для образования $Nd_2CuO_{3,5}$ с искаженной моноклинной структурой, содержащей кислородные вакансии в слое Cu-O. При фторировании полученного соединения XeF_2 при 200 °C, анионы фтора претерпевают перегруппировку из экваториального положения в аксиальное, а анионы кислорода – из аксиального в экваториальное положение (Рисунок 10). В результате чего фтор занимает аксиальные позиции над и под плоскостью слоя Cu-O. Полученное соединение обладает сверхпроводимостью [55].

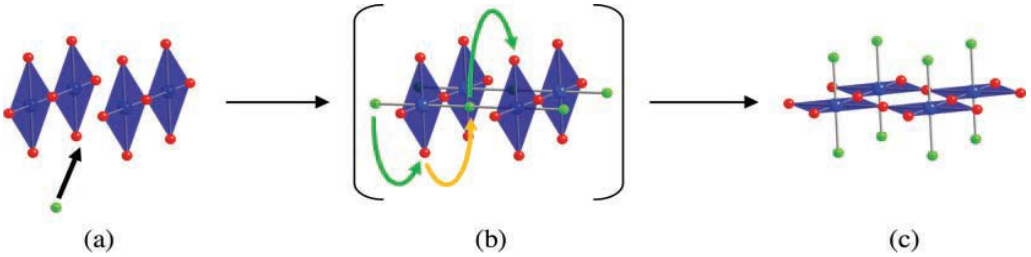


Рисунок 10. Перегруппировка анионов фтора из экваториального положения в аксиальное

Другим примером окислительной интеркаляции является внедрение анионов в слой со структурой каменной соли между перовскитными слоями. $Sr_3Ru_2O_7$, например, позволяет интеркалировать анионы фтора в межслоевое пространство, что приводит к его расширению. Полученное соединение $Sr_3Ru_2O_7F_2$ обладает магнитными свойствами [56].

Выявлена возможность интеркаляции больших по размеру анионов галогенидов в межслоевое пространство слоистых оксидов. Так, $Sr_3Ru_2O_7Cl_x$ был получен интеркаляцией хлора при взаимодействии $Sr_3Ru_2O_7$ и $CuCl_2$ [57].

Реакции окислительной интеркаляции известны и с участием слоистых перовскитоподобных оксидов со структурой фаз Ауривиллиуса. Так, например, установлен факт интеркаляции йода в фазы Ауривиллиуса $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$.

Спектроскопические данные показали, что интеркалированный йод присутствует в межслоевом пространстве в виде I_3^- [58].

Интеркаляция нейтральных молекул

Реакции интеркаляции с участием нейтральных частиц можно рассматривать как внедрение формульных единиц в структуру исходного соединения. Наиболее характерными являются реакции внедрения в межслоевое пространство молекул воды (гидратация) и органических аминов.

Слоистые перовскитоподобные соединения со структурой фаз Раддлесдена-Поппера практически не подвергаются интеркаляции органических оснований и молекул воды, в отличие от щелочных и протонированных форм фаз Диона-Якобсона. Данный факт объясняется тем, что перовскитные слои фаз Диона-Якобсона, смещенные относительно структуры, связаны друг с другом сильнее вследствие большей плотности заряда катионов в межслоевом пространстве [59].

Некоторые из известных перовскитоподобных оксидов, таких как $HLaNb_2O_7$, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ обратимо образуют гидраты, содержащие обычно одну или две молекулы воды. Многие из протонзамещенных оксидов также склонны образовывать гидраты, что связано с возможностью образования водородных связей между молекулами воды и протонами, которые связаны с аксиальными кислородами перовскитного слоя [37].

Часто освещаемыми в литературе являются реакции интеркаляции в слоистые перовскитоподобные оксиды органических соединений, таких как амины, спирты.

При интеркаляции длинноцепочечных органических оснований в слоистые перовскитоподобные соединения образуются так называемые гибридные органо-неорганические перовскиты, которые стабилизируются силами, возникающими между органическими цепями [50]. Главной задачей такой модификации является создание большого числа структур с различными свойствами внутри перовскитоподобного семейства, а также расширения возможностей создания материалов с заданными свойствами для прикладных задач. Например, длинноцепочечные алкиламины, такие как н-октиламин, образуют устойчивую структуру (Рисунок 11) [45].

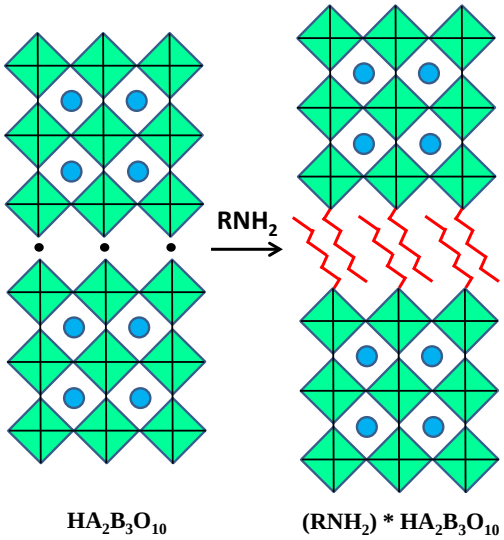


Рисунок 11. Интеркаляция длинноцепочечных органических оснований в структуру перовскитоподобного оксида

Однако интеркаляция аминов с короткими цепями, таких как пропиламин, или объемных органических оснований (тетрабутиламин – ТБА) не приводит к стабильным соединениям. Вместо этого происходит расщепление слоистого оксида на слои с образованием коллоидной суспензии [46] (Рисунок 12). Это позволяет проводить осаждение монослоев перовскита на твердую подложку из суспензии, что является очень полезным в практическом отношении способом получения тонких пленок.

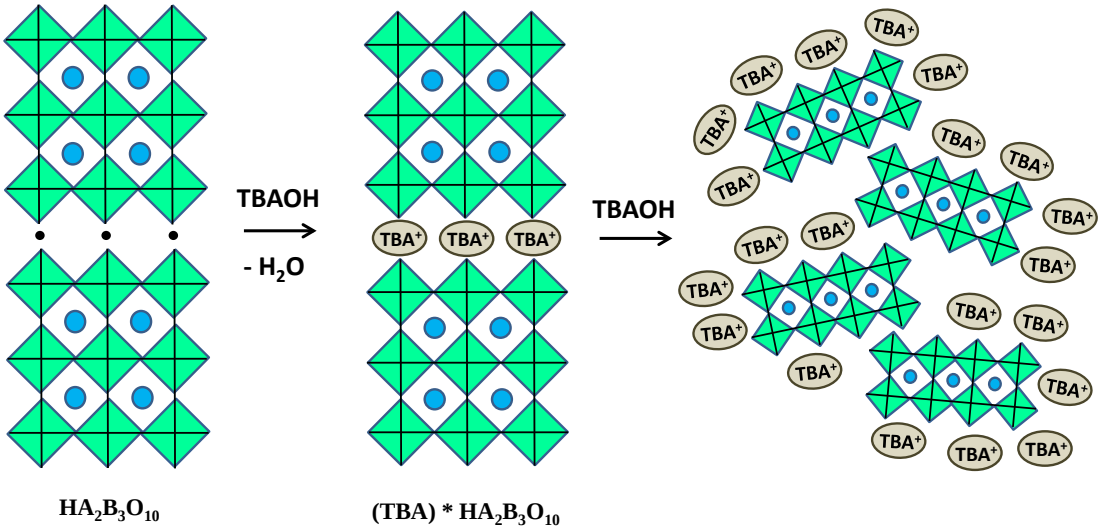


Рисунок 12. Расщепление слоистого оксида при интеркаляции объемных органических оснований

Рассмотрим некоторые примеры интеркаляции нейтральных молекул в структуру слоистых перовскитоподобных оксидов.

Самая первая работа в этой области была проведена Якобсоном и соавторами [45]. Слоистые соединения $C_nH_{2n+1}NH_3Ca_2Nb_3O_{10}$ были образованны по реакции между н-алкиламинами и $HCa_2Nb_3O_{10}$. Возможным оказалось внедрение и других органических оснований, таких как пиридин. Эта интеркаляция является результатом кислотно-основной реакции между оксидом как твердой кислотой и основным амином. Структура межслоевого пространства состоит из двух слоев аминов, ориентированных таким образом, что атом азота взаимодействует с протоном межслоевого пространства. Зигзагообразные алкильные цепи слегка наклонены относительно перпендикулярных перовскитных слоев для увеличения взаимодействия между соседними цепями (Рисунок 13).

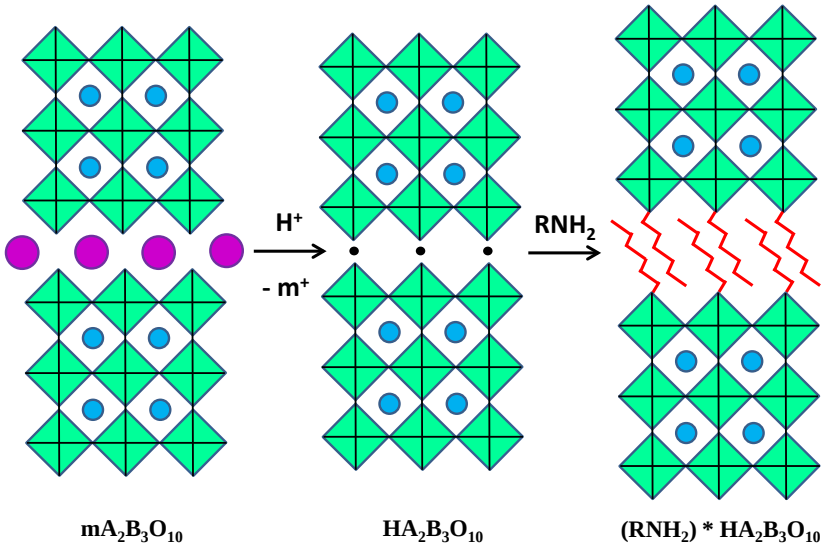


Рисунок 13. Интеркаляция первичных аминов в структуру фаз Диона-Якобсона

Авторами статьи [60] был использован этот подход для синтеза перовскит-полимерных композитов. Была проведена интеркаляция анилина в структуры $HCa_2Nb_3O_{10}$ и $HCa_2Nb_2MO_9$ (M = Al, Fe) с последующим окислением персульфатом аммония, в результате чего в межслоевом пространстве образовался слой полианилина (Рисунок 14).

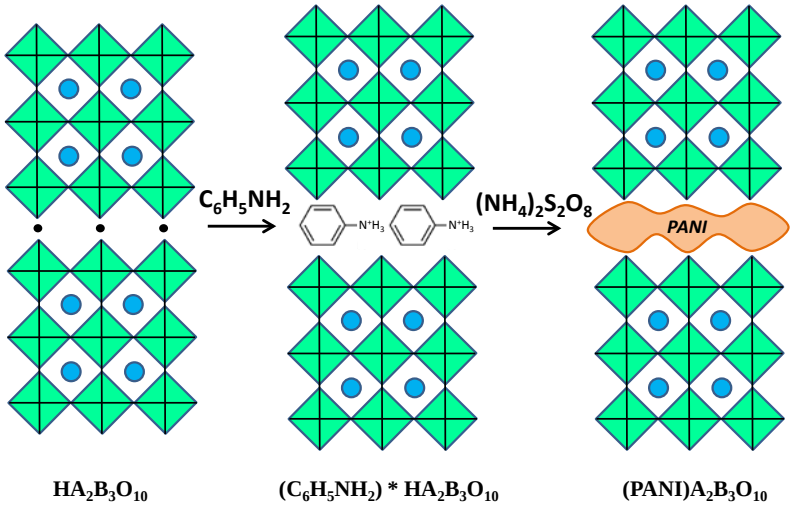


Рисунок 14. Интеркаляция анилина в структуру фаз Диона-Якобсона с последующей полимеризацией анилина в межслоевом пространстве

Многие работы по интеркаляции нейтральных частиц посвящены исследованию фаз Диона-Якобсона, однако стали появляться статьи по исследованию интеркаляции в фазы Раддлесдена-Поппера. Так, было обнаружено, что длинноцепочечные амины могут легко внедряться в структуру слоистых вольфраматов $H_2W_2O_7$ по кислотно-основному механизму [61]. В результате такой интеркаляции возможно дальнейшее расслоение с реорганизацией слоев и образованием нанотрубок и «наносвитков» (Рисунок 15).

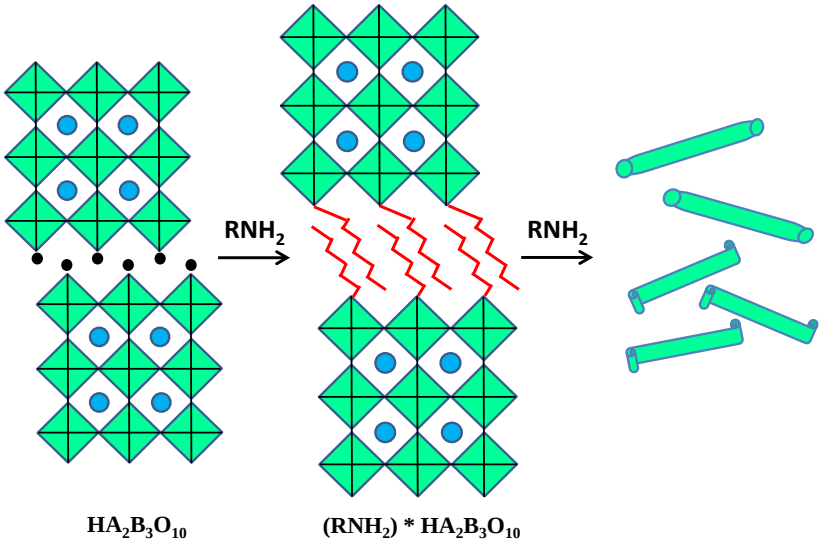


Рисунок 15. Интеркаляция длинноцепочечных аминов в структуру фаз Раддлесдена-Поппера с последующим расслоением

Интеркаляцию н-бутиламина в $H_2La_2Ti_3O_{10}$ (H_2LaTi) проводили с использованием трех различных растворителей (безводного ТГФ, смеси ТГФ и воды) [62]. Данные РФА показали, что интеркаляция возможна только в водном растворе. Результаты расчета количества ионов н-бутиламмония в продукте н-бутиламин/вода/H_2LaTi и продукте

реакции между $H_2La_2Ti_3O_{10}$ и н-бутиламмония показали, что примерно половина протонов в H_2LaTi реагирует с н-бутиламином.

$H_2La_2Ti_3O_{10}$ способен также интеркалировать в межслоевое пространство н-гексиламин [63]. Выяснено, что алкильные радикалы н-гексиламина располагаются в межслоевом пространстве под углом 45° к перовскитному слою.

Интеркаляция нейтральных частиц также проводилась и для фаз Ауривиллиуса. Так, в слой оксида висмута сложного оксида $Bi_2O_2Sr_2CaCu_2O_y$ могут быть интеркалированы галогениды $HgBr_2$ и HgI_2. Согласно спектроскопическим данным образуется устойчивая структура, где галогениды ртути располагаются в межслоевом пространстве в виде линейных молекул [64].

Авторами исследована интеркаляция н-алкиламинов (пропиламина, октиламина, додециламина и октадециламина) и тетрафенилпорфирина (TPP) в протонированный танталат $H_{1.8}[Sr_{0.8}Bi_{0.2}Ta_2O_7]$ (HST), полученный ионным обменом из $Bi_2SrTa_2O_9$ (BST) со структурой фаз Ауривиллиуса [65]. Так как TPP – большая молекула, то она не может непосредственно внедряться в структуру танталата, но если в качестве промежуточных соединений использовать аминопроизводные, то интеркаляция имеет место. Подобные исследования также были проведены со слоистыми двойными гидроксидами, титанатами. Наблюдалось увеличение расстояния между слоями с ростом углеродной цепи. Н-алкиламины располагаются в межслоевом пространстве в виде бислоя, а TPP в 3 слоя (Рисунок 16).

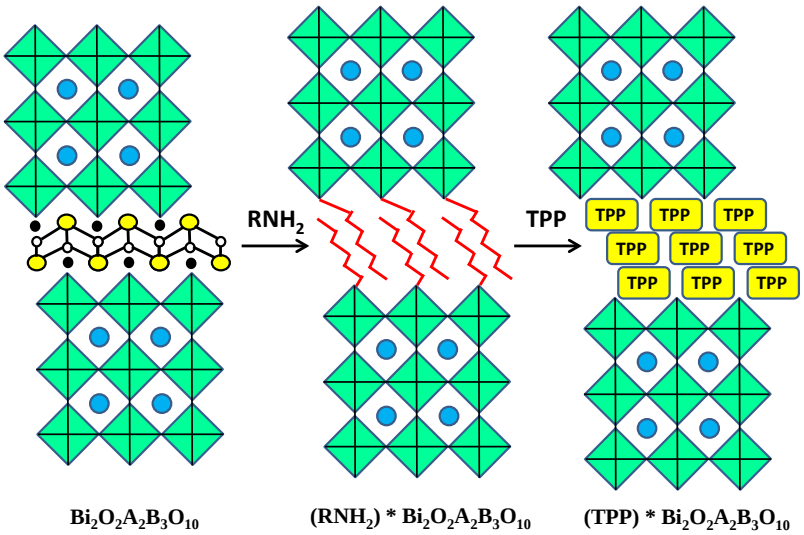


Рисунок 16. Интеркаляция первичных аминов и тетрафенилпорфирина со структурой фаз Ауривиллиуса

2.3. Трехслойные сложные титанаты $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd): особенности структуры и свойств

2.3.1. Структура слоистых оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Активное исследование фаз Раддлесдена-Поппера на предмет высокой ионной проводимости привело к синтезу новых соединений вида $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Li, Na, K, Rb) [48]. В настоящее время структура этих соединений является достаточно хорошо изученной.

Рисунок 17 демонстрирует расширенную элементарную ячейку для $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Na, K; Ln = La, Nd) и $Li_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd).

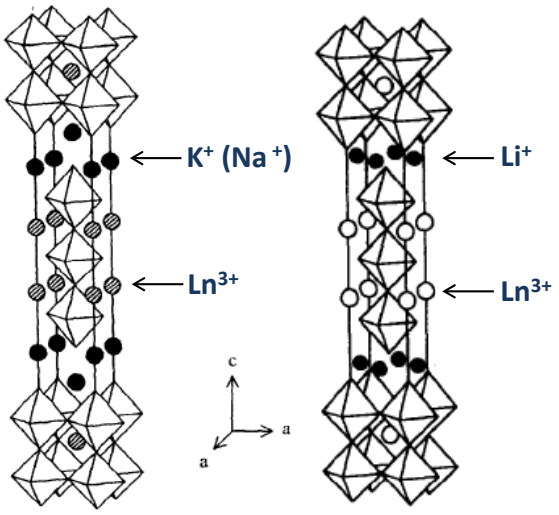


Рисунок 17. Расширенная элементарная ячейка фазы Раддлесдена-Поппера

Проведенное уточнение структуры показало, что оксиды $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ кристаллизуются в тетрагональной структуре, сходной со структурой $Sr_4Ti_3O_{10}$, являющейся одной из первых синтезированных фаз Раддлесдена-Поппера. Пространственная группа для данных соединений определена как I4/mmm. Толщина слоистых оксидов данного типа характеризуется тремя титан-кислородными октаэдрами [$Ln_2Ti_3O_{10}$], чередующихся между собой и разделенных катионами щелочного металла между слоями. Параметр решетки *c* (≈ 30Å) указывает на смещение смежных перовскитных слоев на ½. Катион лантаноида находится в центре перовскитной решетки и характеризуется 12-координированным окружением. Катион щелочного металла находится в межслоевом пространстве и, как правило, 9-координированный [40].

Структура $Na_2Ln_2Ti_3O_{10}$ не имеет существенных отличий от калиевых аналогов и также описывается пространственной группой I4/mmm [29]. Вследствие меньшего размера катиона натрия, параметр решетки *c* для таких соединений немного уменьшается, но данный факт не приводит к значимым структурным отличиям.

Структура $Li_2Ln_2Ti_3O_{10}$ описана в литературе только для соединений, полученных ионным обменом в расплаве нитрата лития. Пространственная группа полученного слоистого оксида определена как I4/mmm. Маленький по размеру катион лития приводит к большему сжатию межслоевого пространства и уменьшению параметра решетки *c*. Расстояние между смежными перовскитными слоями слишком мало, чтобы катион лития координировался по типу калиевых и литиевых форм. Следовательно, существует только одна возможная кристаллографическая позиция – 4-координированная [66].

2.3.2. Термическая устойчивость слоистых титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Ранее нашей научной группой была исследована термическая устойчивость слоистых титанатов $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ [67]–[69]. Так, установлено, что соединение $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ стабильно до температуры 1100°C [68]. При прокаливании его при 1200°C обнаруживаются рефлексы фаз Nd_2TiO_5, $Nd_2Ti_3O_9$ и $Nd_{2/3}TiO_3$. При температуре 1300°C помимо рефлексов вышеупомянутых титанатов наблюдаются дифракционные пики слоистого соединения $Nd_2Ti_2O_7$. К 1400°C пропадают рефлексы фаз Nd_2TiO_5 и $Nd_2Ti_3O_9$, остаются лишь $Nd_{2/3}TiO_3$, $Nd_2Ti_2O_7$ и следы исходного оксида $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$. Более продолжительный отжиг образца при 1400°C приводит к окончательному распаду $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$.

Сложный оксид $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ сохраняет свою стабильность после термической обработки до 1100°C [69]. Разложение начинает происходить при температуре 1200°C, когда в образце фиксируется наличие фаз $Nd_{2/3}TiO_3$ и $Nd_2Ti_2O_7$. Дальнейшее повышение температуры до 1300°C вызывает накопление этих продуктов разложения. К температуре 1400°C слоистая структура $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ прекращает свое существование.

2.3.3. Процессы гидратации и ионного обмена трехслойных титанатов

Одной из распространенных реакций ионного обмена является замещение катионов щелочного металла на протоны из растворов кислот [70], [71]. Протонированные соединения могут обладать интересными физико-химическими

свойствами, такими, как протонпроводящие свойства [70], [72], фотокаталитические свойства [73]. Водородзамещенные соединения активно реагируют с аминами, спиртами и прочими органическими основаниями [45], [44], что открывает широкие возможности для модификации свойств слоистых оксидов. Поэтому разработка методики их получения представляет собой важную задачу.

Многие литературные источники свидетельствуют о протекании ионного обмена в водных растворах минеральных кислот, в результате чего получаются полностью замещенные соединения вида $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ [32], [62], [29]. Однако возможно образование и частично замещенных соединений вида $H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}$.

Нашей научной группой уже изучалось поведение в водных растворах таких слоистых оксидов как $NaLnTiO_4$ (Ln = Nd, La) и $ANdTa_2O_7$ (A = Na, Cs, H) [74]. Установлено, что слоисты титанат $NaLnTiO_4$ при взаимодействии с водой склонен к ионному обмену и гидратации, в результате чего образуется $H_xNa_{1-x}LnTiO_4 \cdot yH_2O$. Соединения $ANdTa_2O_7$ устойчивы к ионному обмену, но способны интеркалировать воду в межслоевое пространство.

На данный момент литературные данные о протекании процессов ионного обмена на воздухе и в водной среде отсутствуют. Ранее считалось, что трехслойные титанаты на воздухе способны только гидратироваться, как об этом пишут авторы статьи [29]. Поэтому актуальным является изучение поведения трехслойных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = K, Na, Li; Ln = La, Nd) в водной среде и во влажной атмосфере.

Процессы гидратации известны только для оксидов $K_2La_2Ti_3O_{10}$. Обнаружено, что данные оксиды гигроскопичны и способны образовывать гидраты при промывании водой [40] или выдерживании в атмосфере с общей относительной влажностью 100% [30]. $Li_2La_2Ti_3O_{10}$, по данным статьи [30], не подвергается интеркаляции при промывании водой. Однако, в литературе не освещены исследования по возможности протекания ионного обмена совместно с процессом интеркаляции воды. В связи с чем, также становится интересным поведение слоистых титанатов в водных растворах и влажной атмосфере.

2.3.4. Свойства трехслойных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Химические свойства $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Для сложных слоистых перовскитоподобных оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ характерны реакции ионного обмена и интеркаляции в межслоевое пространство. При этом реакции ионного обмена освещены в литературе в наибольшей степени.

Наиболее частой реакцией ионного обмена для $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$, описываемой в литературе, является реакция замещения катионов щелочного металла на протоны. Данные соединения интересны тем, что могу проявлять высокую ионную проводимость, фотокаталитические свойства, и, самое главное, выступать в качестве прекурсоров для реакций интеркаляции органических оснований. Так, в статье [29] авторами получена протонированная гидратированная форма $H_2Nd_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$ при взаимодействии $A_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (A = K, Na) с 1M HNO_3 в течение четырех дней. В этой же статье изучалась способность к интеркаляции $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при комнатной температуре во влажной атмосфере. При влажности 30% этот оксид интеркалирует две молекулы воды за два дня, а при большей влажности и времени выдерживания способен интеркалировать до 12 молекул воды в расчете на формульную единицу.

В статье [40] взаимодействие $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy) с 100 мл 2M HNO_3 привело к ионному обмену катионов калия на протоны с образованием полностью замещенной формы $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$. Протонированная форма сохраняет структуру исходного оксида.

Протонированием можно получить и частично замещенные оксиды. Так, при взаимодействии $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ с 5M HNO_3 в течение 12 ч была получена частично протонированная форма $H_{1.37}Na_{0.63}Nd_2Ti_3O_{10}$, из которой был получен дефектный перовскит $Na_{0.21}Nd_{0.60}TiO_3$, обладающий диэлектрическими свойствами [75].

Из $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ ионным обменом в расплаве нитрата лития в течение 12 часов получали $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ [30]. В результате ионного обмена авторам удалось получить чистое соединение в отличие от твердофазного метода. В этой же статье было показано, что $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ склонен к интеркаляции двух молекул воды в межслоевое пространство при 100% влажности в течение 1 дня. $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ же не образует гидраты даже при промывании водой.

Ионный обмен одних катионов на другие может приводить к образованию соединений с высокими ионопроводящими свойствами. Так, ионным обменом из

$A_2La_2Ti_3O_{10}$ (A = Na, K) в расплаве нитрата серебра получен сложный оксид $Ag_2La_2Ti_3O_{10}$ [76]. По данным рентгенофлуоресцентного анализа было обнаружено, что полный ионный обмен на ионы Ag^+ характерен только для $Na_2La_2Ti_3O_{10.}$ Соединение $Ag_2La_2Ti_3O_{10}$ не может быть получено твердофазным методом, так как неустойчиво при высоких температурах. Установлено, что $Ag_2La_2Ti_3O_{10}$ не образует гидраты даже при промывании дистиллированной водой. Высокая ионная проводимость межслоевых катионов серебра наблюдалась при высоких температурах. Обнаружено, что ионная проводимость полученного $Ag_2La_2Ti_3O_{10}$ выше, чем у $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ за счет более высокой поляризуемости Ag^+.

Авторами статьи [77] путем ионного обмена $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ в водном растворе $AgNO_3$ синтезированы соединения вида $Ag_xNa_{1-x}La_2Ti_3O_{10}$ (x = 0.2, 0.3 и 0.5). Полученные соединения способны проявлять антибактериальную активность, которая растет с увеличением содержания катиона серебра.

Реакции интеркаляции в отличие от процессов ионного обмена недостаточно освещены в литературе. Ранее считалось, что реакции интеркаляции характерны только для фаз Диона-Якобсона, и фазы Раддлесдена-Поппера практически не подвергаются интеркаляции. Однако в литературе начали появляться работы по интеркаляции органических соединений в структуру $A_2La_2Ti_3O_{10}$.

Так, в статье [62] проводилась интеркаляция н-бутиламина в $H_2La_2Ti_3O_{10}$, полученного ионным обменом с кислотой из $K_2La_2Ti_3O_{10,}$ с использованием трех различных типов растворителей (безводного ТГФ, смеси ТГФ и воды). Установлено, что интеркаляция возможна только в водном растворе. Вероятно, однако, что процесс интеркаляции алкиламинов двухстадийный. На первой стадии происходит интеркаляция воды с последующей кислотно-основной реакцией замещения воды в ионе гидроксония на амин. Результаты расчета количества ионов н-бутиламмония в продукте н-бутиламин/вода/$H_2LaTi_3O_{10}$ показали, что примерно половина протонов в $H_2La_2Ti_3O_{10}$ реагирует с н-бутиламином. $H_2La_2Ti_3O_{10}$ способен также интеркалировать в межслоевое пространство н-гексиламин [63]. Выяснено, что н-гексиламин располагается в межслоевом пространстве в виде бислоя под углом 45° к перовскитному слою.

Физические свойства $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Слоистые перовскитоподобные оксиды $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd) обладают спектром интересных физических свойств, например, такими, как

диэлектрические свойства [75], ионная проводимость [76], фотокаталитическая активность [73, 78]. Одним из актуальных на сегодняшнее время исследований является получение и разработка фотокатализаторов для реакции разложения воды или органических токсичных соединений с целью получения водорода как альтернативного вида топлива. В связи с этим, значительное число работ уделено изучению фотокаталитической активности соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$.

- **Влияние условий синтеза оксида на фотокаталитическую активность**

Слоистые перовскитоподобные оксиды $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$, обладающие высокой химической стабильностью, считаются перспективными материалами для их применения в фотокаталитическом разложении воды и в реакциях разложения органических загрязнителей сточных вод. Так, в статье [79] $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy) получен как твердофазным синтезом, так и золь-гель методом с использованием стеариновой кислоты. Размер частиц соединений, полученных вторым способом, меньше, площадь поверхности больше и выше фотокаталитическая активность. Скорость разложения метилоранжа при облучении в ультрафиолетовой области уменьшается в ряду Dy (44,8%) > Gd > Nd > Sm > La (10,8%).

На свойства и эффективность фотокатализатора не последнюю роль оказывает влияние атмосферы, в которой прокаливался фотокатализатор. Так, авторами статьи [80] исследован $K_2La_2Ti_3O_{10}$, полученный золь-гель методом при прокаливании в атмосфере воздуха, водорода, аргона. Для увеличения фотокаталитической активности он был "пропитан" RuO_2 с последующим окислением на воздухе при нагревании. Фотокаталитическое разложение воды изучалось при облучении ультрафиолетовым и видимым светом. Установлено, что $K_2La_2Ti_3O_{10}$, полученный в среде аргона и водорода имеет более высокую фотокаталитическую активность (скорость выделения водорода = 2900 мкл/ч - в ультрафиолетовой области, 900 мкл/ч - в видимой области) по сравнению с соединением, полученным на воздухе (скорость выделения водорода = 1300 мкл/ч - в ультрафиолетовой области, 310 мкл/ч - в видимой области).

- **Допирование трехслойных титанатов**

Активные исследования в области фотокатализа привели к разработке новых соединений путём модифицирования их структуры. Так, одним из самых распространенных методов увеличения фотокаталитической активности и, по сей день, лучших методов является допирование металлов в структуру соединения. Известны

работы по допированию в разных мольных соотношениях $K_2La_2Ti_3O_{10}$ цинком из раствора $Zn(NO_3)_2*6H_2O$ [81], азотом в амиачном растворе с дальнейшим прокаливанием в атмосфере аргона [82]. Полученные соединения проявляют высокую фотокаталитическую активность при облучении ультрафиолетовым светом.

Исследована фотокаталитическая активность полученных ионным обменом соединений $Sn^{2+}/K_2La_2Ti_3O_{10}$, N-$K_2La_2Ti_3O_{10}$. При получении N-$K_2La_2Ti_3O_{10}$ в качестве побочного продукта образуется CN-$K_2La_2Ti_3O_{10}$. Фотокаталитический эксперимент по разложению органического красителя родамина B проводился при облучении в видимой области. $Sn^{2+}/K_2La_2Ti_3O_{10}$ показал малую фотокаталитическую активность, CN-$K_2La_2Ti_3O_{10}$ - более высокую активность по сравнению с N-$K_2La_2Ti_3O_{10}$ [83].

Актуальными являются работы по увеличению фотокаталитической активности путем добавления третьего компонента к допированному соединению. Так, в работе [84] авторы исследовали увеличение фотокаталитической активности Ni–$K_2La_2Ti_3O_{10}$ путем добавления различных металлов из растворов их нитратов с последующим восстановлением водородом. Введение третьего компонента в большинстве случаев приводило к снижению активности. Однако, введение хрома в мольном соотношении Cr:Ni = 1:6 позволило увеличить фотокаталитическую активность в два раза.

- **Создание композитных материалов на основе трехслойных титанатов**

В последнее время наибольшее значение уделяют разработке композитных материалов. Создание таких соединений перспективно для улучшения фотокаталитических свойств. Так, например, авторами статьи [63] $K_2La_2Ti_3O_{10}$ был синтезирован твердофазным методом. Затем ионным обменом синтезирован $H_2La_2Ti_3O_{10}$. Полученное соединение подвергали взаимодействию с золем TiO_2, приготовленным в 1М соляной кислоте в молярном соотношении 0,25. Увеличение фотокаталитической активности при разложении метилоранжа наблюдается в ряду: $H_2La_2Ti_3O_{10}/TiO_2$ (72%) > TiO_2 > $H_2La_2Ti_3O_{10}$ (3%).

В случае композитных материалов на основе оксида железа фотокаталитическое разложение метилоранжа под действием видимого света возрастает в ряду: $H_2La_2Ti_3O_{10}$ (2% разложившегося метилоранжа) < Fe_2O_3 < TiO_2 < $H_2La_2Ti_3O_{10}$/ Fe_2O_3* (полученный гидротермальным методом) < $H_2La_2Ti_3O_{10}$/ Fe_2O_3 (77% разложившегося метилоранжа) [73].

Научной группой из Китая были получены такие композиты, как CdS/ $K_2La_2Ti_3O_{10}$ [85], PbS/ $K_2La_2Ti_3O_{10}$ [86], BiOBr/ $K_2La_2Ti_3O_{10}$ [87], $ZnIn_2S_4/K_2La_2Ti_3O_{10}$ [88], $Cd_{1-x}ZnS/K_2La_2Ti_3O_{10}$ [89], которые показали высокую фотокаталитическую активность в реакциях разложения водных растворов и органических красителей при облучении светом видимой области. Внедренные полупроводники, обладая малой шириной запрещенной зоны, эффективно разделяет электронно-дырочные пары и препятствует их рекомбинации, в результате чего фотокаталитическая активность увеличивается при облучении в видимой области.

Композитный материал CuO/ $K_2La_2Ti_3O_{10}$ получали ионным обменом оксида $K_2La_2Ti_3O_{10}$ в растворе, содержащем ионы меди, с последующим прокаливанием при различных температурах [90]. В результате исследования фотокаталитического разложения хлорбензола было установлено, что наибольшая степень деградации загрязнителя достигается при прокаливании соединения при 500 ^oC, в результате более эффективного разделения электронно-дырочных пар за счет CuO в межслоевом пространстве.

- **Создание пленок на основе трехслойных титанатов**

Для разложения загрязнителей сточных вод активно разрабатываются пленки, полученные на основе модифицированных перовскитоподобных фотокатализаторов. Так, высокую степень разложения цианида в сточных водах (99,87%) удалось достигнуть в присутствии тонкой пленки на основе $K_2La_2Ti_3O_{10}$, синтезированной на подложке кремния в буфером растворе CeO_2 по методу золь-геля [91]. Одним из главных преимуществ такого катализатора является уменьшение времени реакции и высокая скорость реакции по сравнению с полученными результатами по разложению цианида под действием света без применения фотокатализатора (78,15%).

В статье [92] разложение метиленового синего производилось с помощью тонких пленок на основе $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln= La, Nd, Gd, Sm и Dy). Максимальная степень разложения (99,87%) достигнута при использовании пленки на основе $K_2La_2Ti_3O_{10}$ и 98% - для соединений $K_2La_{1,1}Gd_{0,9}Ti_3O_{10}$ и $K_2La_{1,5}Gd_{0,5}Ti_3O_{10}$, используемых в одинаковых условиях при облучении светом интенсивностью 750 Вт/ $м^2$ и pH раствора 10.

- **Влияние протонирования и гидратации на фотокаталитические свойства**

Обнаружено, что некоторые протонированные формы также способны проявлять высокую фотокаталитическую активность. Так, в статье [42] из $K_{2-x}La_2Ti_{3-x}Nb_xO_{10}$ ионным обменом получали $H_{2-x}La_2Ti_{3-x}Nb_xO_{10}$. Оказалось, что все образцы $H_{2-x}La_2Ti_{3-x}Nb_xO_{10}$ ($H_{1.9}La_2Ti_{2.9}Nb_{0.1}O_{10}$ – 98,6 мкл/ч), проявляют большую активность по сравнению с $K_{2-x}La_2Ti_{3-x}Nb_xO_{10}$ ($K_{1.9}La_2Ti_{2.9}Nb_{0.1}O_{10}$ показал 58,2 мкл/ч).

Авторами статьи [93] азотированием $K_2La_2Ti_3O_{10}$ в потоке аммиака при температуре 800 ^oC получено соединение $K_2La_2Ti_3O_{10-3/2x}N_x$. Для уменьшения избыточного количества восстановленных катионов титана образец подвергали повторному окислению. Ионным обменом в 0,1M HCl получали протонированные формы полученных соединений. Исследование фотокаталитического окисления воды под действием света в видимой области для протонированных форм показало, что протонированный и повторно оксисленный $K_2La_2Ti_3O_{10}$ характеризуется более высокой стабильностью и большим выходом кислорода в отличие от $H_2La_2Ti_3O_{10}$ и $H_2La_2Ti_3O_{10-3/2x}N_x$, которые не проявляют фотокаталитической активности вследствие протекания конкурирующих реакций фотолиза $AgNO_3$ и фоторазложения N_2O.

Значительную роль в реакциях разложения воды и органических загрязителей может играть межслоевое пространство слоистых оксидов. Например, в работе [94] в одинаковых условиях ионным обменом из $K_2La_2Ti_3O_{10}$ получен ряд соединений $MLa_2Ti_3O_{10}$ (M = Ca, Sr, Ba) и $K_{2x}Ca_{1-x}La_2Ti_3O_{10}$ (x = 0, 0.05, 0.11, 0.25, 1). Было установлено, что фотокаталитическая активность возрастает в ряду Ca > Sr > Ba > K, а для частично замещенного соединения наибольший выход водорода достигнут в случае $K_{2x}Ca_{1-x}La_2Ti_3O_{10}$ (x = 0.11). Полученные данные коррелируют с выдвинутой авторами статьи моделью, связанной с последовательным уменьшением коэффициента упаковки структуры. Малое значение коэффициента упаковки приводит к структуре с емким межслоевым пространством, что способствует разделению электронов и дырок под действием света, что в свою очередь приводит к улучшению фотокаталитических характеристик.

Нашей лабораторией изучалась фотокаталитическая активность протонированных интеркалированных соединений $H_xK_2La_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$, полученных из $K_2La_2Ti_3O_{10}$ при различных pH (9,8; 4,8 и 1,4) путем непрерывного потенциометрического титрования образца соляной кислотой [95]. Было установлено, что способность оксида к

интеркаляции воды в межслоевое пространство существенно влияет на скорость фотоиндуцированного выделения водорода и является решающим фактором, приводящим к высокой фотокаталитической активности. Однако ионный обмен катионов калия на протоны, протекающий наряду с процессом интеркаляции, оказывает подавляющее действие на выделение водорода из воды под действием УФ света (Рисунок 18).

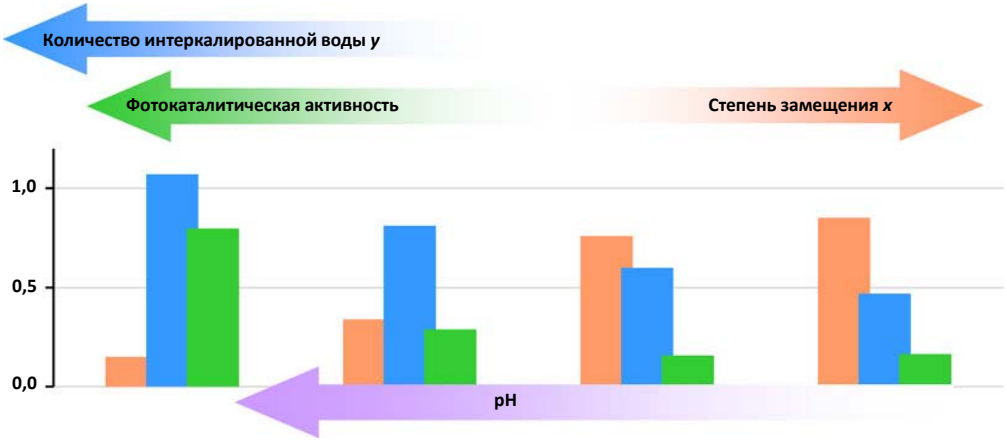


Рисунок 18. Зависимость фотокаталитической активности $K_2La_2Ti_3O_{10}$ от степени замещения *x* и количества интеркалированной воды *y*

Так, обнаружено, что фотокаталитическая активность исходного соединения $K_2La_2Ti_3O_{10}$ уменьшается после протонирования соединения в пять раз, что коррелирует со низким содержанием интеркалированной воды и схлопыванием межслоевого пространства. Следовательно, для того чтобы сохранить высокую фотокаталитическую активность $K_2La_2Ti_3O_{10}$, необходимо подавлять процесс протонирования за счет увеличения pH раствора (pH ≥ 11).

Поскольку количество интеркалированной воды и степень замещения на протоны влияют на фотокаталитические свойства оксидов данного класса, важно установить в каком состоянии находится фотокатализатор при взаимодействии с водой в течение различного времени, при промывании соединения в условиях использования проточного реактора и во влажной атмосфере.

Именно поэтому настоящая работа посвящена исследованию устойчивости слоистых перовскитоподобных титанатов в условиях их эксплуатации, а также комплексному изучению процессов интеркаляции и протонирования при взаимодействии оксидов с водой и влагой воздуха, что, несомненно, представляет важное значение как в прикладном, так и фундаментальном аспектах.

3. Экспериментальная часть

3.1. Твердофазный синтез слоистых перовскитоподобных оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Слоистые перовскитоподобные оксиды $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd) были синтезированы твердофазным методом из оксидов Ln_2O_3 (Ln = La, Nd) и карбонатов щелочных металлов A_2CO_3 (A = Li, Na, K) с чистотой не менее 99,9%. Исходные реагенты предварительно прокаливались перед синтезом с целью удаления следов влаги. Количества исходных веществ, необходимые для синтеза, были рассчитаны по уравнению реакции (2):

$$A_2CO_3 + Ln_2O_3 + 3TiO_2 \rightarrow A_2Ln_2Ti_3O_{10} + CO_2\uparrow \qquad (2)$$

Карбонат щелочного металла был взят с 40% избытком для компенсации его потери при прокаливании вследствие испарения. Навески реагентов взвешивались с точностью до $1\cdot10^{-4}$ г, тщательно смешивались и перетирались в агатовой ступке с расчетом 30 мин на 1 г. Полученная шихта прессовалась в таблетки по 1 г, которые прокаливались в силитовой печи на воздухе в течение 10 часов при температуре 1100 ^{o}C в случае A = Na, 6 часов при 1100 ^{o}C в случае A = K и 12 часов при 1200 ^{o}C для A = Li.

Результаты синтеза контролировали с помощью порошкового рентгенофазового анализа, проводимого на дифрактометре Rigaku «MiniFlex II» (РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования») в диапазоне углов 2Ө = 3-60°, достаточном для определения всех значимых рефлексов, со скоростью 5°/мин и шагом 0,02.

3.2. Изучение процессов гидратации и протонирования

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

Для установления поведения слоистых оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ в водных суспензиях были проведены эксперименты по выдерживанию порошков исследуемых веществ в дистиллированной воде. Суспензии готовились в соотношении 1 ммоль $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ на 100 мл воды и перемешивались на шейкере при комнатной температуре в течение 1, 4, 7 дней для $Na_2Ln_2Ti_3O_{10}$ и $Li_2Ln_2Ti_3O_{10}$ и 1, 4, 7, 10, 14 дней для $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$. Полученные

вещества отделялись от раствора центрифугированием (2,3 kg в течение 10 минут). Осадок отделяли от фильтрата декантацией и сушили в эксикаторе над безводным CaO. Высушенные образцы исследовались с помощью рентгенофазового, термогравиметрического анализов, дифференциальной сканирующей калориметрии, синхронного термического анализа с определением выделяющейся газовой фазы.

3.2.2. Взаимодействие $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой при непрерывном промывании

Устойчивость $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде исследовалась при непрерывном промывании оксида дистиллированной водой. Исходный оксид массой 3 г помещали в пробирки в расчете 1 г на 50 мл воды, заливали водой и непрерывно перемешивали в течение 5 минут. Осадок отделялся от раствора центрифугированием с последующей декантацией и сушился в эксикаторе над SiO_2. Результаты промывания образца водой контролировались рентгенофазовым анализом: проводился отбор пробы в ходе эксперимента, анализировался фазовый состав в зависимости от объема воды, взаимодействующей с образцом (650 мл, 800 мл, 1 л, 1.5 л, 5.5 л, 7 л).

Полученные устойчивые фазы исследовались методами термического анализа: термогравиметрическим анализом, дифференциальной сканирующей калориметрией, синхронным термическим анализом с контролем состава выделяющейся газовой фазы.

3.2.3. Исследование $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере

С целью исследования устойчивости синтезированного образца $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере был проведен эксперимент по выдерживанию образца $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в атмосфере с относительной влажностью (ОВ) 100%. Навеску порошка оксида массой 0,25 г тонким слоем наносили на часовое стекло и помещали в эксикатор, дно которого заполняли водой. Образец выдерживался в течение 24 часов во влажной атмосфере и сушился в эксикаторе над CaO для удаления сорбированной на поверхности влаги. Результаты контролировались с помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализа.

Для детального исследования процессов, протекающих в образце при контакте с влагой воздуха, проводился сорбционный анализ на приборе TGA Q5000SA (TA Instruments) в изотермических условиях. Экспериментальные кривые получены в условиях ступенчато изменяющейся влажности в диапазоне 0-95-0% с шагом 5%. Навеска исследуемого образца массой 3-4 мг, помещалась в камеру влажности,

поддерживающей одинаковые условия для образца и образца сравнения на протяжении всего эксперимента.

Тепловые эффекты процессов при контакте с влажной атмосферой были получены при исследовании $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в изотермическом калориметре TAM III (TA Instruments). Образец массой около 10 мг помещался в ячейку калориметра и измерялся в диапазоне влажности 0-98-0 % при плавном увеличении относительной влажности на 1% в течение 1 ч.

Состав образца, полученного после проведения гравиметрии и калориметрии сорбции, определялся с помощью термогравиметрического анализа.

3.3. Исследование физико-химических свойств полученных образцов

3.3.1. Исследование структуры образцов

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ – метод, применяемый для определения кристаллических фаз в исследуемой смеси на основе анализа дифракционной картины, регистрируемой от исследуемого образца. Кристаллическое вещество характеризуется определенным химическим составом и кристаллической решеткой со свойственным только ему расположением атомов. Результатом воздействия рентгеновских лучей на исследуемое кристаллическое вещество является рентгенограмма, характеризующаяся постоянным положением рефлексов и их относительной интенсивностью.

Большинство материалов представляют собой поликристаллические вещества, и для их исследования используют метод порошка. Преимущества данного метода обусловлены неразрушающим воздействием рентгеновских лучей на образец, небольшим количеством образца для анализа и простой расчетов, основанных на определении значений межплоскостных расстояний и оценке интенсивности отражений [96].

Разделяют два типа рентгенофазового анализа – качественный и количественный. Качественный рентгенофазовый анализ основан на идентификации кристаллических фаз по значениям межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$. Дифракционные картины, полученные в ходе эксперимента, сравниваются с эталонными рентгенограммами.

Количественный рентгенофазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы в исследуемом объекте. Он позволяет определить количество фаз в смеси, средние размеры кристаллов, функцию распределения их по размерам.

В диссертационной работе проводился качественный рентгенофазовый анализ всех синтезированных образцов с целью определения чистоты и фазового состава каждого образца. Анализ проводился с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex II (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ) с излучением CuKα. Все дифрактограммы соединений снимались в диапазоне углов 2θ = 3-60°.

Полученная дифракционная картина анализировалась на наличие характеристических рефлексов каждого из возможных веществ, присутствие которых определялось на основании литературных данных о фазах, устойчивых в системе при условиях синтеза, и базы карточек ICDD для известных соединений. Полученные результаты позволили сделать вывод о качественном составе синтезированных образцов.

Терморентгенофазовый анализ

С целью определения состава фаз при высоких температурах проводился терморентгенофазовый анализ. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ является мощным инструментом исследования, так как термическое воздействие способно моделировать соответствующие изменения физических свойств и процессы, протекающие с образцом при воздействии температуры.

Высокотемпературный рентгенофазовый анализ наиболее часто применяется для исследования высокотемпературных фазовых переходов, изменения решетки и дефектов, которые особенно важны для изучения керамических материалов, ферроэлектриков, пироэлектриков и магнетоэлектриков, сверхпроводящих материалов и молекулярных сит [97].

Важное значение терморентгенография также принимает при изучении кинетики реакции и обеспечивает непрерывное или прерывистое протекание реакции с образованием стабильных и метастабильных промежуточных фаз. Конечной целью является определение термически устойчивой фазы [98].

Как правило, измерение образца проводится в специальной температурной камере, установленной на дифрактометр [99]. Перед съемкой вещество наносят на

подложку, расположенную в температурной камере. Материал подложки может отличаться и зависит от диапазона температур съемки. Так, при высоких температурах измерения используется платиновая подложка, а при низких – медная. Температурная программа зависит от цели исследования: либо температура задается с определенным шагом, при этом на каждом шаге снимается дифрактограмма, либо образец снимается при непрерывном нагреве/ охлаждении.

В диссертационной работе высокотемпературный рентгенофазовый анализ использовался для идентификации фазового состава соединений, полученных при взаимодействии с водой и влажной атмосферой, при температурах, соответствующих диапазону потери массы на термогравиметрической кривой. Для исследования использовался дифрактометр Rigaku “Ultima IV” с высокотемпературной приставкой Rigaku “SHT-1500” (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ).

Образцы снимались в диапазоне температур, выбранных индивидуально для каждого соединения по результатам термогравиметрии, со скоростью 5°/мин. Дифрактограммы исследуемых соединений снимались в диапазоне углов $2\theta = 10\text{-}60°$, достаточном для обнаружения всех характеристических рефлексов. Вид дифрактограммы позволяет сделать вывод о фазовом составе образца и протекающих при нагревании процессах.

3.3.2. Исследование морфологии образцов

Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия представляет неразрушающий метод анализа поверхности образца, ее морфологии. Съемка образца осуществляется сканированием поверхности сфокусированным пучком электронов, в результате чего регистрируется сигнал, возникающий при взаимодействии электронов с исследуемым веществом. Сигнал, регистрирующийся в ходе съемки, включает вторичные электроны, отраженные электроны и рентгеновское излучение. Изображение, получаемое в ходе эксперимента, характеризуется яркостью в каждой точке образца, которая пропорциональна величине измеренного сигнала в момент нахождения пучка электронов в данной точке. Сканирование образца позволяет получить топологическое изображение исследуемого участка.

Микрофотографии соединений, полученных при взаимодействии с водой и влажной атмосферой, получены с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 40VP с полевым катодом (Field Emission), колонной электронной оптики GEMINI и безмаслянной вакуумной системой, и сканирующего электронного микроскопа Zeiss Merlin (МРЦ СПбГУ «Нанотехнологии»).

3.3.3. Методы термического анализа

Термический анализ – группа методов анализа, основанных на изучении взаимосвязи между свойствами образца и температурой при его нагревании или охлаждении в контролируемых условиях [100].

Термические методы анализа находят широкое применение в изучении химических реакций, фазовых и физико-химических превращений, происходящих при нагревании вещества. Зачастую термически методы специфичны для определенных реакций/ фазовых переходов, и результаты исследования зависят как от факторов, вносимых при измерении (скорость нагрева, атмосфера, давление и др.), так и от характеристик соединения (масса, структура, геометрическая форма и т.д.). Следовательно, интерпретация результатов не должна основываться только на одном методе. Важно сопоставлять результаты, полученные несколькими термоаналитическими методами и другими видами методов исследования (например, электрохимическими, спектроскопическими и т.д.). К тому же конструкция современных приборов позволяет одновременное проведение сразу нескольких анализов [101].

В диссертационной работе использовались методы термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометром для определения газовой фазы в ходе измерения.

Перед измерениями все образцы сушились над CaO с целью удаления следов влаги. Непосредственно перед измерением снималась базовая линия с целью нивелирования факторов, оказываемых прибором. После измерения образца проводилось вычитание базовой линии из полученных данных с целью получения корректных результатов.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрия – метод термического анализа, в ходе которого выполняется регистрация изменения массы образца при заданной температурной программе. Полученная в ходе эксперимента зависимость позволяет судить о термоустойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка. Метод эффективен при условии, что образец выделяет летучие вещества при нагревании в результате физических или химических процессов.

Термогравиметрическая кривая позволяет получить информацию о количестве стадий процессов, протекающих при нагревании, их температурных интервалов, а также количестве потери массы на каждом участке. При этом термические эффекты и характерные для них температуры остаются неизменными независимо от того, находится ли вещество в чистом виде или в смеси с другими веществами, если при температурах анализа они не вступают между собою в химическую реакцию и не образуют твердых растворов.

В диссертационной работе с помощью термогравиметрии исследовались процессы, протекающие при нагревании образца, и определялись их температурные интервалы. Термогравиметрический метод также использовался для количественного расчета степени замещения и количества интеркалированной воды полученных протонированных интеркалированных форм при взаимодействии слоистых перовскитоподобных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd; A = Li, Na, K) с водой и влажной атмосферой.

Съемка образцов осуществлялась на приборе TG 209 F1 Libra (Netzsch) (РЦ СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»). Масса навески варьировалась от 15 до 20 мг в случае исследования соединений в воде и 3-5 мг при исследовании соединений, полученных после взаимодействия с влажной атмосферой (ввиду особенностей проведения сорбционного эксперимента). Все образцы исследовались в инертной атмосфере (при продувке аргоном со скоростью 100 мл/мин) со скоростью нагрева 10 К/мин в диапазоне температур 30-800°С.

Методика обработки данных термогравиметрии

Состав частично замещенных интеркалированных образцов, полученных в результате взаимодействия с водой и влажной атмосферой, рассчитывался на основании методики, описанной в диссертационных работах О.И. Силюкова и М.В. Числова.

Кривая потери массы для интеркалированных протонированных производных характеризуется несколькими ступенями, отвечающими за выделение воды из межслоевого пространства и выделение воды за счет разложения протонированных форм, образующихся после выделения интеркалированной воды.

Таким образом, обратные процессы – интеркаляцию и протонирование – можно описать следующей реакцией (3):

$$A_2Ln_2Ti_3O_{10} + (y+x)\,H_2O \rightarrow H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O + xAOH \qquad (3)$$

Согласно проведенным исследованиям обнаружено, что выделение воды из межслоевого пространства всегда происходит при более низкой температуре, чем разложение частично замещенного соединения.

Термогравиметрическая кривая может свидетельствовать о наличии еще одной потери массы при низких температурах, которая предшествует деинтеркаляции. Такая ступень характерна для удаления слабо связанной сорбированной на поверхности оксида воды, которая улетает при температурах менее 100 ^{o}C. Следовательно, перед началом расчета состава необходимо вычесть потерю массы, отвечающую десорбции воды, т.к. она не оказывает влияния на структурные изменения вещества и его состав.

Таким образом, при нагревании соединения участок потери массы при низких температурах характеризует деинтеркаляцию воды в соответствии с реакцией (4) (Рисунок 19):

$$H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O \rightarrow H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} + yH_2O \qquad (4)$$

Следующий участок потери массы при более высоких температурах свидетельствует о разложении протонированного соединения (Рисунок 19) в соответствии с реакцией (5):

$$H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \rightarrow A_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10-x/2} + x/2\,H_2O \qquad (5)$$

Таким образом, разложение частично замещенной протонированной формы можно представить следующей реакцией (6):

$$H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O = A_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10-x/2} + x/2\,H_2O + y\,H_2O \qquad (6)$$

Степень замещения катионов щелочного металла на протоны рассчитывается по следующей формуле (7):

$$x = \frac{M[\,A_2Ln_2Ti_3O_{10}]}{\frac{\alpha \cdot M[H_2O]}{2} + M[A] + \frac{M[\,A]}{2}} \qquad (7)$$

где M – молекулярная масса вещества, а α определяется соотношением масс образующегося в ходе нагрева твердого продукта к выделенной воде в результате разложения протонированного соединения (8):

$$\alpha = \frac{m\,[A_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10-x/2}]}{m\,\frac{x}{2}H_2O} \qquad (8)$$

где m $\frac{x}{2}H_2O$ – потеря массы, отвечающая выделению воды при разложении протонированной формы в результате нагревания образца.

Количество интеркалированной воды, в свою очередь, определяется по формуле (9):

$$y = \frac{x \cdot m\,[y\,H_2O]}{m\,\left[\frac{x}{2}H_2O\right] \cdot 2} \qquad (9)$$

где m $[y\,H_2O]$ – потеря массы в результате деинтеркаляции воды из межслоевого пространства.

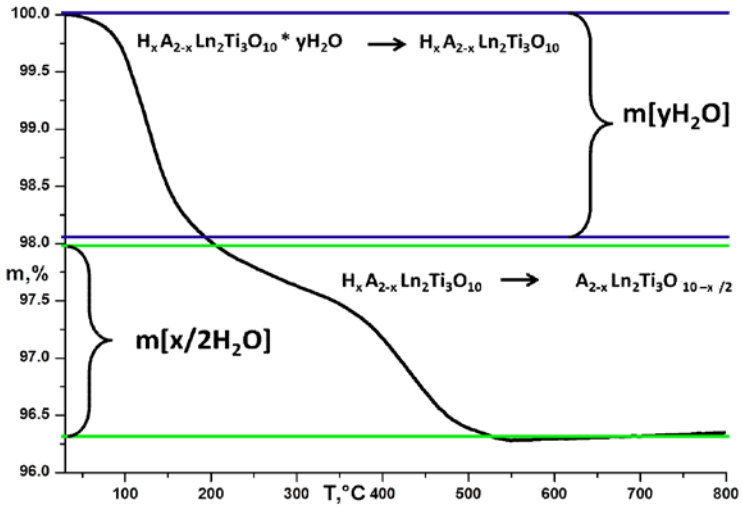


Рисунок 19. Участки потери массы на термогравиметрической кривой, отвечающие деинтеркаляции и депротонированию

Количество интеркалированной воды непосредственно зависит от степени замещения катионов металла на протоны, следовательно, необходимо точно разделять процессы деинтеркаляции и разложения частично замещенного соединения на термогравиметрической кривой.

Дифференциально-сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия представляет собой метод, основанный на регистрации разницы теплового потока между исследуемым образцом и образцом сравнения, характеризующего происходящие изменения в веществе при

заданной температурной программе. По окончании эксперимента получают кривые зависимости теплового потока от температуры или времени.

Теплота процесса определяется путем интегрирования пиков на экспериментальной кривой теплового потока, который представляет собой производную теплоты по времени. Площадь пика прямо пропорциональна изменению энтальпии процесса [102].

Корректная экспериментальная кривая требует соблюдения ряда условий. Во-первых, перед экспериментом необходимо снимать базовую линию для устранения факторов, связанных с конструкцией прибора. Во-вторых, масса образца должна быть достаточной для нивелирования шума на экспериментальной кривой. В-третьих, прибор должен быть корректно откалиброван по тепловому потоку и температуре для точного определения теплового эффекта и его температурных интервалов.

В диссертационной работе проводилось измерение ДСК кривых для образцов, полученных при взаимодействии с водой, для определения энтальпий процессов десорбции и деинтеркаляции. Съемка осуществлялась с использованием дифференциального сканирующего калориметра высокой чувствительности DSC 204 F1 Phoenix с τ-сенсором (Netzsch) (РЦ СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»). Анализ образцов проводился в диапазоне температур -50-300°C со скоростью нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона.

Синхронный термический анализ

Синхронный термический анализ представляет комбинацию нескольких методов термического анализа. В частности, оборудование ресурсного центра «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» включает возможность одновременного проведения термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенных с масс-спектрометром для определения выделяющихся в ходе нагревания образца газов.

Ввиду необходимости размещения сенсора ДСК на взвешиваемой части держателя и его миниатюризации, чувствительность прибора ниже по сравнению с прибором ДСК. Поэтому определение тепловых эффектов проводилось отдельно. Применение синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометром, дало возможность определения состава выделяющихся газов и температурные интервалы процессов, обуславливающих их выделение.

Анализ производился на приборе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch), сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (РЦ СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»). Съемка образцов проводилась в диапазоне температур 40-1000 °C со скоростью нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона.

3.3.4. Исследование сорбции влаги образцом

Динамический сорбционный анализ

Динамический сорбционный анализ используется для определения количества влаги, которое способен поглощать или отдавать материал в зависимости от его массы в контролируемых условиях (температуры, времени и относительной влажности).

Прибор для сорбционного анализа представляет собой гравиметрический анализатор. Как правило, это симметричная система, в которой исследуемый образец и образец сравнения подвергаются воздействию одних и тех же окружающих условий (температуры и влажности). Камера влажности поддерживает идентичные условия температуры и влажности для исследуемого образца и образца сравнения, что позволяет производить точный сорбционный/ десорбционный анализ [103].

Экспериментальная зависимость «изменение массы образца (количество сорбированной влаги) – относительная влажность (активность воды в образце)» позволяет проследить кинетику протекающих процессов, определить содержание воды в материале для конкретного значения активности воды, а также извлечь термодинамическую характеристики при условии достижения равновесия системы при заданной влажности.

Сорбционный термогравиметрический анализ проводился на сорбционном гравиметрическом анализаторе TGA Q5000SA (РЦ СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»). Анализы выполнялись в изотермических условиях при температуре 25°C, 30°C и 45°C. 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.

Калориметрия сорбции

Большинство химических и физических процессов сопровождаются выделением или поглощением тепла, в связи с чем калориметрия представляет собой уникальный метод для одновременного получения информации о кинетике и термодинамике процесса. При этом наиболее предпочтительным является проведение анализа в изотермических условиях.

Для проведения измерения образец помещается в герметичную ампулу, которая в свою очередь опускается в одну из измерительных ячеек калориметра. Регистрируемый тепловой поток может быть связан со скоростью реакции и энтальпией реакции. В течение эксперимента сухой газ поставляется с помощью контроллера скорости потока к переключающему клапану. В одном положении переключающий клапан подает сухой газ напрямую в ампулу с образцом, а другое положение отвечает за пропускание сухого газа через увлажнители, находящиеся в тепловом контакте с калориметрической ячейкой, что позволяет получать влажный газ (ОВ = 0-98 %) и пропускать его к ампуле с образцом. Оба газа (сухой и увлажненный) проходят через разделенные теплообменники для установления теплового равновесия [103].

В диссертационной работе тепловые эффекты процессов, протекающих в образце при контакте с влажной атмосферой, определялись с помощью изотермического калориметра TAM III (TA Instruments). $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (m = 10 мг), предварительно прокаленный при 900°C, помещался в стальную ячейку и измерялся в изотермических условиях при температуре 25 ^{o}C при продувке образца влажным газом в диапазоне влажности от 0 до 98% со скоростью 1%/мин. По достижению 98% влажности экспериментальная кривая выходила на значения базовой линии, и образец подвергался сушке до 0% влажности с той же скоростью, равной 1%/мин.

Программа измерения была подобрана экспериментальным путем с учетом программы динамического сорбционного анализа для сопоставления результатов и расчета энтальпии процессов, протекающих при взаимодействии образца с влажной атмосферой. Тепловые эффекты, не связанные с процессами, протекающими с образцом (такие, как сорбция влаги на стенках ячейки), вычитались посредством снятия базовой линии после эксперимента при одинаковой программе измерения в той же ячейке калориметра.

4. Обсуждение результатов

4.1. Исследование синтезированных оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Слоистые перовскитоподобные титанаты $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = K, Na; Ln = La, Nd), полученные твердофазным синтезом, исследовались методом рентгенофазового анализа, который позволяет идентифицировать фазовый состав образца и установить чистоту образца.

4.1.1. Установление фазового состава соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Согласно данным рентгенофазового анализа синтезированные оксиды $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = K, Na; Ln = La, Nd) однофазны и не содержат примесных фаз (Рисунок 20). $Li_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd) содержат незначительную примесь исходного карбоната (отмечена *).

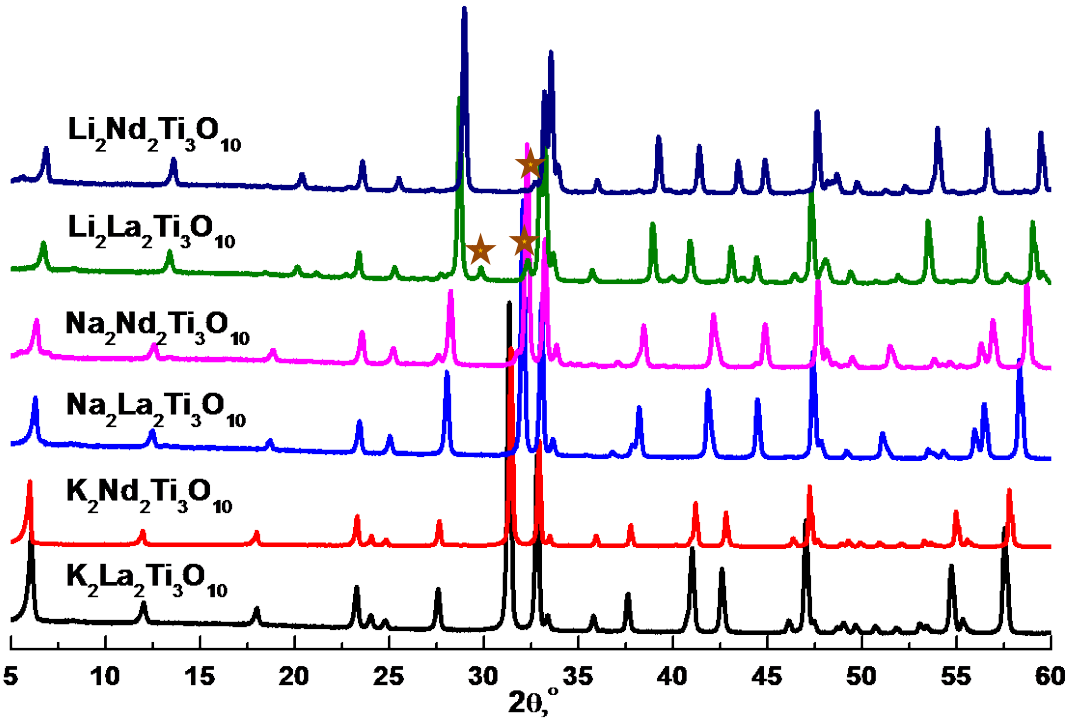


Рисунок 20. Рентгенофазовый анализ слоистых оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Согласно литературным данным для слоистых перовскитоподобных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ характерна тетрагональная сингония (a = b). Пространственная группа $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ и $Na_2Ln_2Ti_3O_{10}$ соединений определена как I4/mmm [40], [104]. Пространственная группа I4/mmm для $Li_2Ln_2Ti_3O_{10}$ описана в литературе только для соединений, полученных ионным обменом в расплаве [66].

Параметры кристаллической решетки, рассчитанные из полученных дифрактограмм, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные параметры исходных соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Соединение	Структурные параметры, Å (рассчитанные)		Структурные параметры, Å (табличные)	
$K_2La_2Ti_3O_{10}$	c = 29,79	a = b = 3,86	c = 29,82	a = b = 3,88
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	c = 29,64	a = b = 3,85	c = 29,66	a = b = 3,86
$Na_2La_2Ti_3O_{10}$	c = 28,54	a = b = 3,84	c = 28,59	a = b = 3,84
$Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$	c = 28,31	a = b = 3,82	c = 28,37	a = b = 3,82
$Li_2La_2Ti_3O_{10}$	c = 26,35	a = b = 3,83	c = 26,56	a = b = 3,84
$Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$	c = 26,20	a = b = 3,82	(отсутствие параметров в базе)	

Погрешность расчета параметров решетки невелика и определяется «сдвигом нуля» дифрактограммы и количеством пиков, выбранных для расчета. В частности, относительная погрешность δ расчета параметров решетки *c* составила 0,3%, а абсолютная - ±0,1Å. Относительная погрешность δ определения параметров решетки *a* и *b* равна 1%, а абсолютная - ±0,03Å. Таким образом, рассчитанные параметры кристаллической решетки синтезированных титанатов близки к их литературным значениям (кристаллографическая база «PDF-2 Release 2011», РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»).

При переходе от катиона калия к катиону натрия для образцов с одинаковой структурой наблюдается уменьшение параметров решетки, что согласуется с размерами этих катионов. Также наблюдается уменьшение структурных параметров *a* и *b* при замене лантана на неодим, что объясняется меньшим ионным радиусом Nd по сравнению с La.

Ширина межслоевого пространства при одинаковой структуре в зависимости от катионного состава непосредственно влияет на протекание процессов гидратации и ионного обмена. Так, для калиевых соединений следует ожидать интеркаляцию воды в межслоевое пространство и замещение катионов щелочного металла на протоны в наибольшей степени, в отличие от натриевых и литиевых производных с меньшей шириной межслоевого пространства за счет меньшего размера катионов.

4.2. Исследование образцов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$, полученных после взаимодействия с водой в течение 1-14 суток

Исследование взаимодействия синтезированных слоистых перовскитоподобных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = K, Na; Ln = La, Nd) с водой проводилось при различных временах выдерживания – от суток до двух недель. Фазовый состав образцов контролировался рентгенофазовым анализом. Исследование процессов, протекающих в результате взаимодействия, проводилось группой методов термического анализа, таких как термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, синхронный термический анализ с определением состава газовой фазы. Фазовый состав при высоких температурах для некоторых соединений исследовался с помощью терморентгенографии.

4.2.1. Результаты изучения взаимодействия $K_2La_2Ti_3O_{10}$ с водой

4.2.1.1 Анализ фазового состава

Фазовый состав после 1, 4, 7, 10 и 14 суток выдерживания $K_2La_2Ti_3O_{10}$ в воде представлен на рисунке 21. Предполагается, что дифрактограмма соединения меняется из-за возможности протекания таких процессов, как интеркаляция и ионный обмен, что приводит к образованию частично замещенной интеркалированной фазы вида $H_xK_{2-x}La_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$.

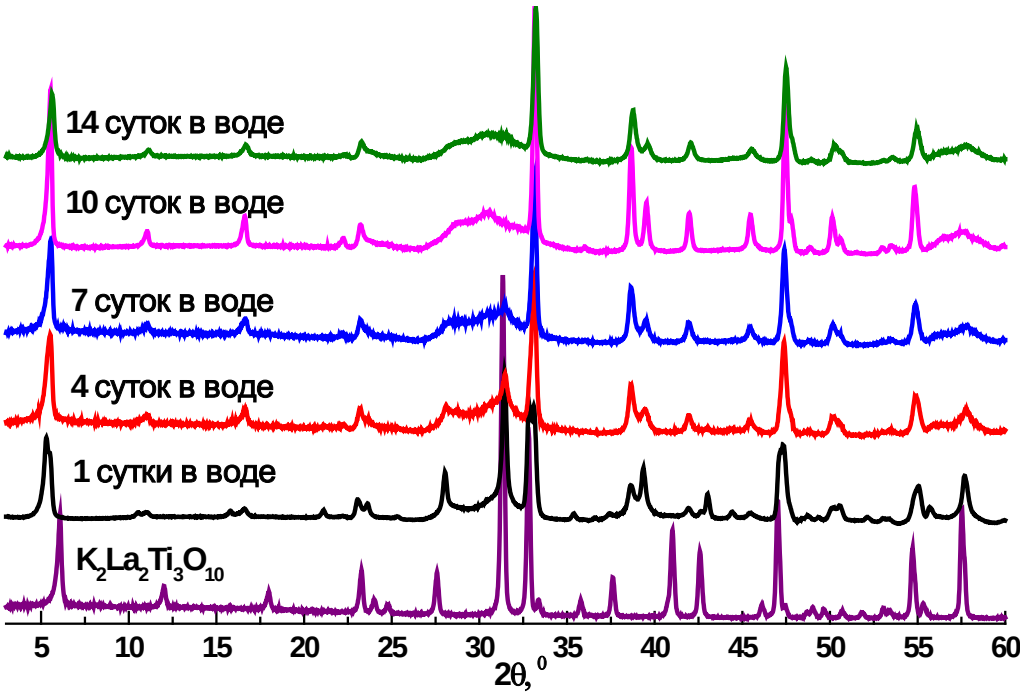


Рисунок 21. РФА $K_2La_2Ti_3O_{10}$ в зависимости от времени взаимодействия с водой

Согласно полученным данным после суток выдерживания образца в воде образуется смесь двух фаз - гидратированной частично замещенной фазы $H_xK_{2-x}La_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$ и гидратированной фазы исходного соединения $K_2La_2Ti_3O_{10}y\cdot H_2O$. Об этом свидетельствует сдвиг первых пиков в малоугловую область и расщепление пиков при 24°, характерном для гидратированной фазы, что свидетельствует о расширении межслоевого пространства. По мере увеличения времени выдерживания количество гидратированной фазы $K_2La_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$ уменьшается (после 7 суток становится примесной, ее количество незначительно) вплоть до ее исчезновения (10 и 14 суток). Для образцов, выдержанных в воде в течение 10 и 14 дней, характерно образование новой гидратированной частично замещенной фазы $H_xK_{2-x}La_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$.

При контакте с водой наблюдается изменение пространственной группы с понижением симметрии: P4/mmm – для гидратированной фазы $K_2La_2Ti_3O_{10}y\cdot H_2O$ и, предположительно, C222 – для гидратированной частично замещенной фазы $H_xK_{2-x}La_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$.

Наибольший интерес представляет зависимость параметра решетки *c*, ответственного за межслоевое расстояние, от времени выдерживания в воде. Результаты расчетов, проведенных с помощью программного обеспечения TOPAZ, представлены в таблице 2. Относительная погрешность определения параметра решетки *c* составила 0,2%, а абсолютная - ±0,05. Основной вклад в погрешность измерения вносит «сдвиг нуля» рентгенограммы и количество характеристических пиков, необходимых для расчета.

Таблица 2. Изменение параметра *c* при взаимодействии $K_2La_2Ti_3O_{10}$ с водой

Образец	Структурный параметр *c*, Å
$K_2La_2Ti_3O_{10}$	29,79
$K_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (1 сутки)	33,62 (интеркалированная фаза) 31,99 (частично замещенная гидратированная фаза)
$K_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (4 суток)	31,91
$K_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (7 суток)	31,88
$K_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (10 суток)	31,90
$K_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (14 суток)	31,84

Согласно приведенным расчетам параметр решетки *c* для частично замещенной гидратированной фазы растет с увеличением времени выдерживания в воде по сравнению с исходным титанатом $K_2La_2Ti_3O_{10}$ вследствие расширения межслоевого пространства из-за интеркаляции воды. При этом для фазы $K_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (14 суток) наблюдается уменьшение параметра *c*, что говорит о возрастании роли ионного обмена со временем.

4.2.1.2 Результаты термических методов анализа

Результаты термогравиметрии

С целью определения участков потери массы и их температурных интервалов для всех образцов серии $K_2La_2Ti_3O_{10}$ был проведен термогравиметрический анализ. Термогравиметрические кривые для $K_2La_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде 1, 4, 7, 10 и 14 суток, представлены на рисунке 22.

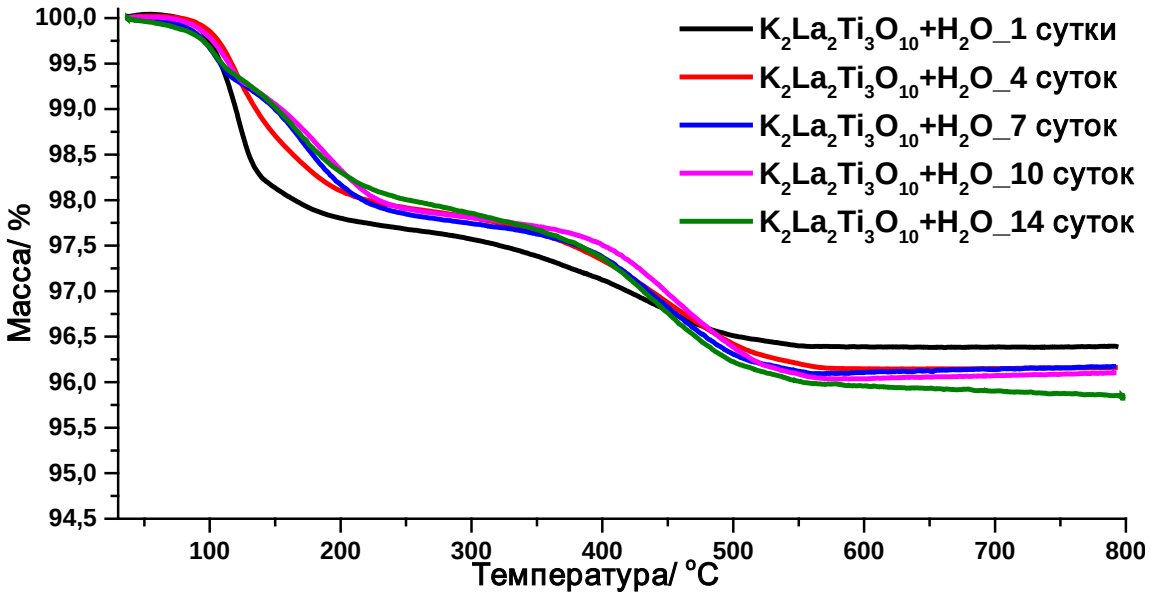


Рисунок 22. Кривые потери массы для всех соединений $K_2La_2Ti_3O_{10}$, выдержанных в воде

Термогравиметрическая кривая имеет сложный вид и характеризуется несколькими участками потери массы, разделение которых представляется возможным с построением производной массы от времени – ДТГ кривой. Пример ДТГ кривой для образца, выдерживаемого в воде в течение 14 суток, представлен на рисунке 23.

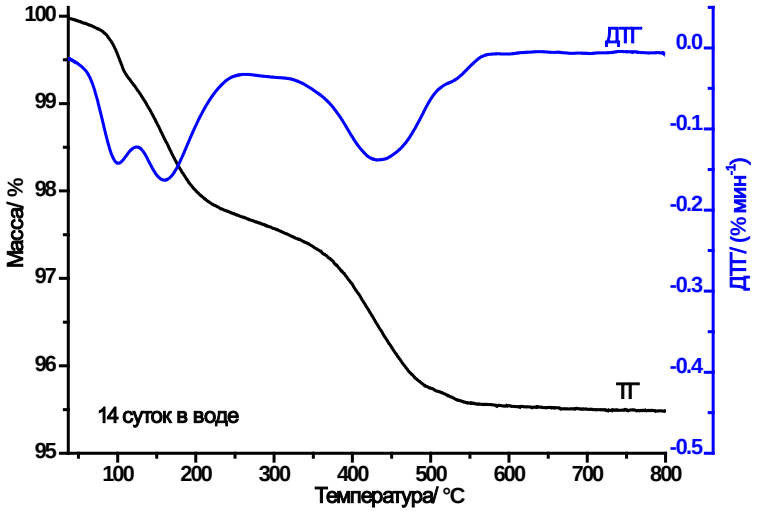


Рисунок 23. ДТГ и ТГ $K_2La_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение 2х недель

Согласно полученным данным потеря массы происходит в три этапа. Температурные интервалы потери массы и ее процентное содержание на участках приведены в таблице 3.

Таблица 3. Температурные интервалы и % потери массы $K_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O

Время выдерживания $K_2La_2Ti_3O_{10}$ в воде, сутки	I участок потери массы, °С	Потеря массы на I участке, %	II участок потери массы, °С	Потеря массы на II участке, %	III участок потери массы, °С	Потеря массы на III участке, %
1 сутки	70-200	2,21	-	-	350-550	1,44
4 суток	70-220	2,24	-	-	330-550	1,63
7 суток	70-120	0,57	140-240	1,76	350-550	1,53
10 суток	70-120	0,57	140-250	1,58	370-550	1,83
14 суток	70-120	0,46	120-240	1,61	350-550	1,96

Ход термогравиметрической кривой, полученной после взаимодействия с водой в течение суток, на первом участке существенно отличается от кривых, полученных после выдерживания в течение 7, 10 и 14 суток, характеризующихся тремя ступенями потери массы. Эти результаты сопоставимы с данными рентгенофазового анализа, который показал, что образец $K_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (1 сутки) двухфазный. По этой же причине ход термогравиметрической кривой образца $K_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (4 суток) также отличается от ТГ кривых однофазных образцов. Однако содержание интеркалированной фазы

$K_2La_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ уменьшается со временем, поэтому кривая не идентична ТГ кривой, полученной для соединения $K_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$ (1 сутки).

Результаты термогравиметрии однофазных образцов $K_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$ (7, 10 и 14 суток) показали три участка потери массы. Предполагается, что первый участок соответствует выделению слабо связанной сорбированной на поверхности оксида воды, второй – выделению интеркалированной воды из межслоевого пространства. Третий участок потери массы наблюдается при высоких температурах и отвечает разложению протонированной формы.

Таким образом, образование частично замещенной интеркалированной фазы $H_xK_{2-x}La_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ идет через гидратированную фазу $K_2La_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, исчезающую при длительном выдерживании $K_2La_2Ti_3O_{10}$ в воде. При этом роль ионного обмена возрастает с увеличением времени взаимодействия с водой, о чем свидетельствует рост потери массы на третьем участке по данным термогравиметрии и уменьшение параметра решетки *c* согласно данным рентгенофазового анализа.

Анализ газовой фазы при нагревании вещества

Результаты синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим определением состава выделяющихся газов получены для одного из однофазных образцов серии $K_2La_2Ti_3O_{10}$ в воде.

При нагревании образца $K_2La_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение 10 суток, выделяется вода, о чем свидетельствует ионный ток с M/Z=18 (Рисунок 24).

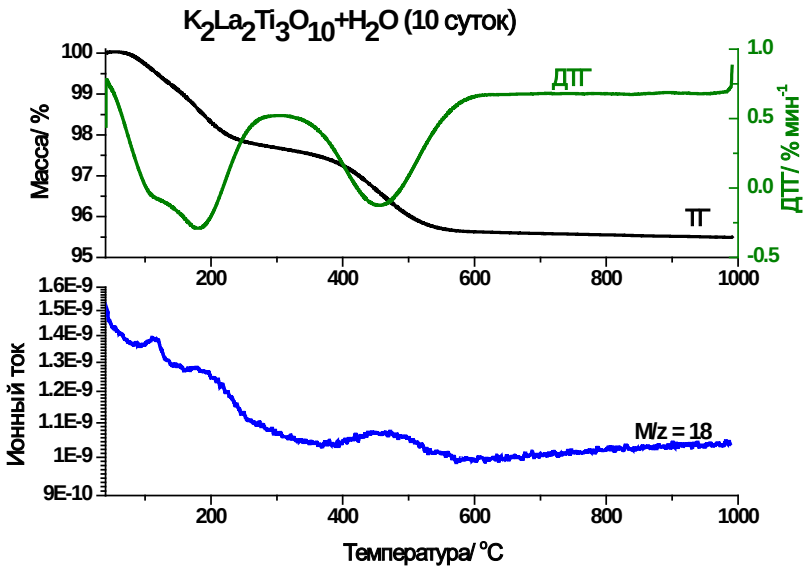


Рисунок 24. ТГ с анализом газовой фазы для $K_2La_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение 10 дней

Результаты согласуются с температурными интервалами потери массы на термогравиметрической кривой (Рисунок 24): 70-120 ^{o}C, соответствующий выделению сорбированной воды; 120-250 ^{o}C – выделению интеркалированной воды, 370-550 ^{o}C – выделению воды, образуемой при разложении протонированного соединения.

4.2.1.3 Определение фазового состава при высоких температурах

Для определения фазового состава при высоких температурах снималась терморентгенограмма однофазного образца, полученного при максимальном времени выдерживания в воде.

Результаты термогравиметрии образца $K_2La_2Ti_3O_{10}$, полученного в результате взаимодействия с водой в течение двух недель свидетельствуют о трех участках потери массы, которые соотносятся с десорбцией влаги с поверхности образца (70-120 ^{o}C), деинтеркаляцией воды из межслоевого пространства (120-240 ^{o}C) и разложением протонированной формы (350 – 550 ^{o}C) (Рисунок 25).

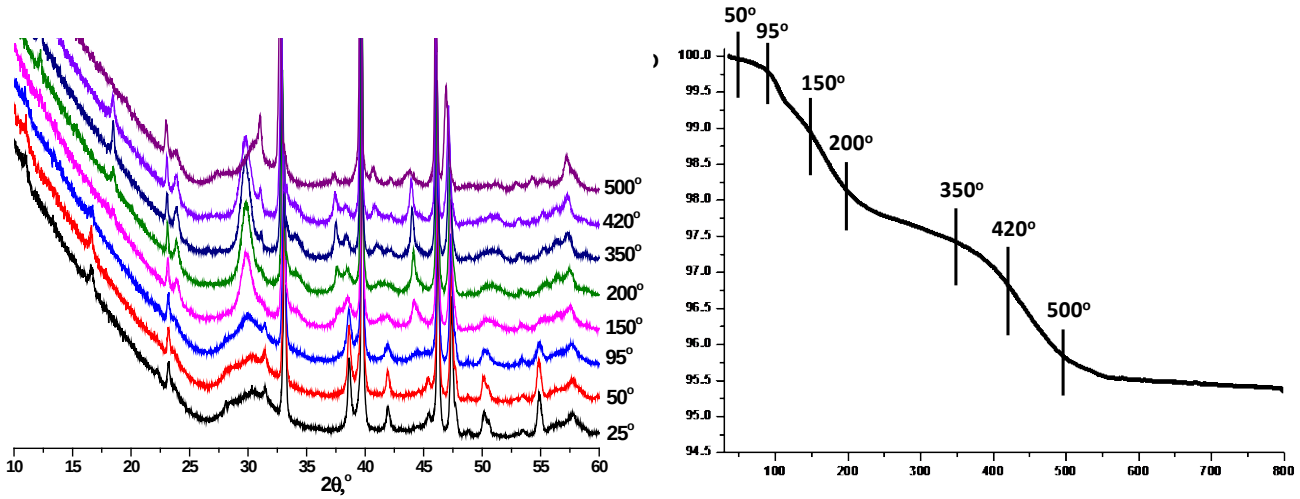


Рисунок 25. Терморентгенограммы и ТГ кривая $K_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$ (14 суток)

По результатам терморентгенофазового анализа при температуре 50-95 ^{o}C изменений фазового состава на дифрактограмме не наблюдается, что свидетельствует о выделении сорбированной воды с поверхности оксида. От 150 ^{o}C до 200 ^{o}C происходит сдвиг пиков в сторону больших углов, что свидетельствует о сужении межслоевого пространства и выделении интеркалированной воды.

В результате потери интеркалированной воды образуется частично замещенная фаза (c = 29.51Å), которая при дальнейшем нагревании претерпевает разложение с образованием смеси фаз $K_2La_2Ti_3O_{10}$ (ICDD = 01-087-1167) и $La_2Ti_2O_7$ (ICDD = 01-070-1690).

4.2.1.4 Расчет состава полученных соединений из данных термогравиметрии

Состав однофазных соединений (7, 10, 14 суток выдерживания в воде), полученных после взаимодействия с водой, рассчитывался на основании данных термогравиметрии согласно методике, представленной в разделе 3.3.3. (Таблица 4).

Как уже было отмечено, термогравиметрическая кривая имеет сложный вид и ее производная – ДТГ кривая – характеризуется перекрыванием пиков, соответствующих разным процессам. Поэтому проводилось разделение участков потери массы на ДТГ кривой с помощью программного обеспечения «NETZSCH Peak Separation 3». Разделение пиков на примере образца, выдержанного в воде в течение 14 суток, приведено на рисунке 26.

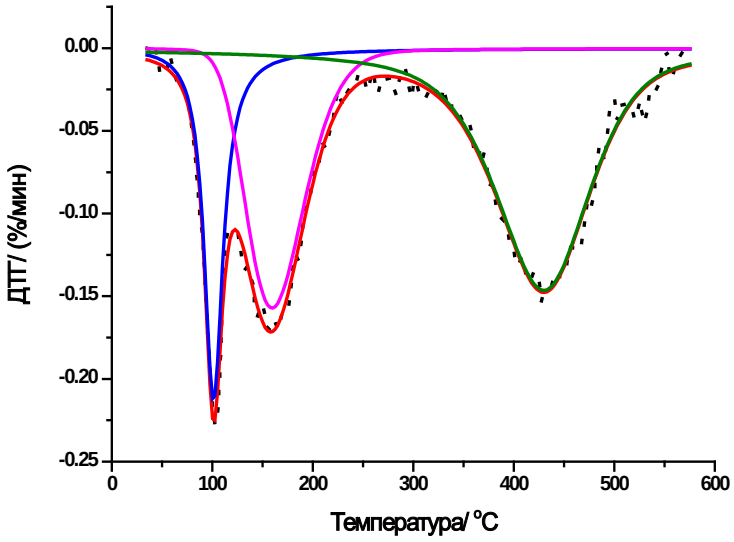


Рисунок 26. Разделение перекрывающихся пиков на ДТГ кривой для $K_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (14 суток)

Таблица 4. Состав $K_2La_2Ti_3O_{10}$ при взаимодействии с водой в течение различного времени

Образец	Время взаимодействия, сутки	Состав соединения
$K_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$	7 суток	$H_{1,08}K_{0,92}La_2Ti_3O_{10} \cdot 0,62\ H_2O$
$K_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$	10 суток	$H_{1,27}K_{0,73}La_2Ti_3O_{10} \cdot 0,55\ H_2O$
$K_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$	14 суток	$H_{1,35}K_{0,65}La_2Ti_3O_{10} \cdot 0,56\ H_2O$

Погрешность расчета состава соединений, полученных после взаимодействия с водой, определяется погрешностью разделения пиков (коэффициент корреляции в

диапазоне 0,993 – 0,999) и точностью определения % потери массы и температурного интервала. Относительная погрешность δ определения степени замещения для серии образцов $K_2La_2Ti_3O_{10}$ составила 8%, абсолютная - ±0,1. Относительная погрешность δ расчета количества интеркалированной воды составила 6%, а абсолютная - ±0,03.

Согласно рассчитанному составу чистых фаз $K_2La_2Ti_3O_{10}$, при увеличении времени взаимодействия с водой характерно увеличение степени замещения катионов калия на протоны. Количество интеркалированной воды уменьшается со временем, что свидетельствует о преобладании процесса гидратации при малых временах выдерживания в воде и возрастании роли протонирования при длительном взаимодействии с водой.

4.2.1.5 Определение тепловых эффектов процессов дегидратации

Для определения тепловых эффектов процессов десорбции и деинтеркаляции была проведена дифференциально-сканирующая калориметрия (Рисунок 27).

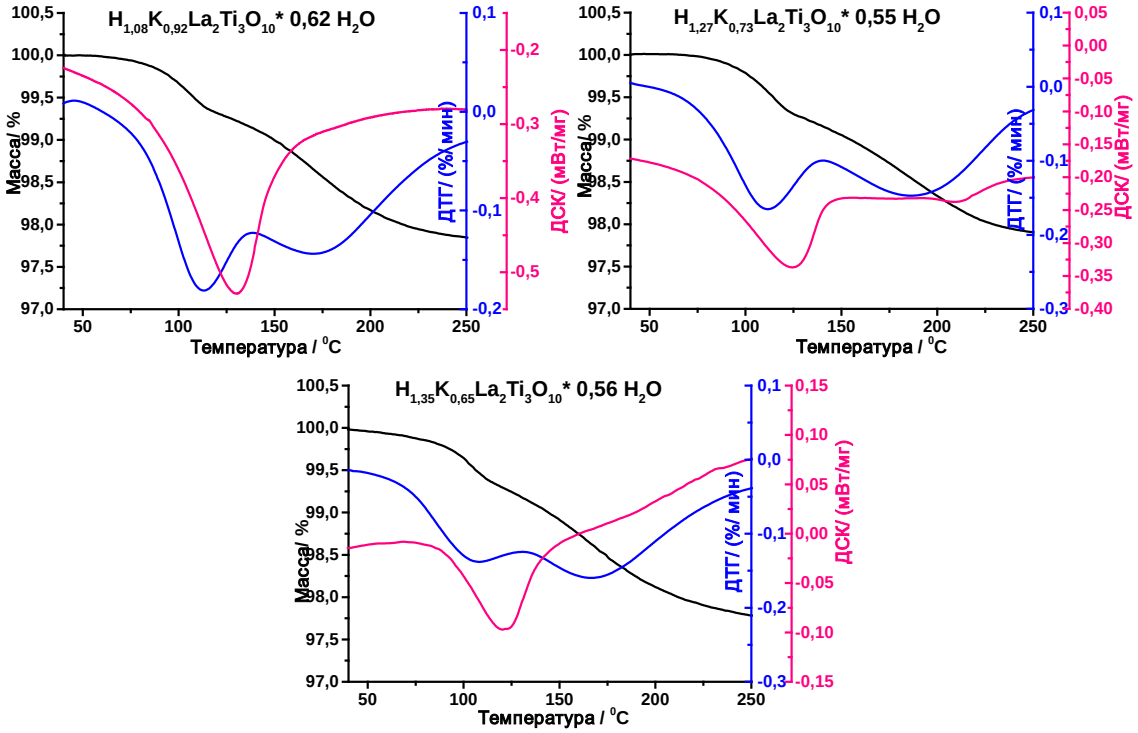


Рисунок 27. ДСК кривые для $K_2La_2Ti_3O_{10}$, взаимодействующего с водой в течение 7, 10 и 14 суток

Согласно данным ДСК при нагреве продуктов взаимодействия соединения $K_2La_2Ti_3O_{10}$ с водой до 230 °C наблюдаются тепловые эффекты, связанные с десорбцией воды с поверхности образца и деинтеркаляцией воды из межслоевого пространства.

Тепловые эффекты десорбции и деинтеркаляции, характерные для всех образцов $K_2La_2Ti_3O_{10}$, перекрываются. Для расчета их величины, пики разделялись с помощь специального программного пакета «NETZSCH Peak Separation 3» (пример разделения пиков представлен на Рисунке 28) и пересчитывались в расчете на количество выделившейся воды на заданном температурном интервале.

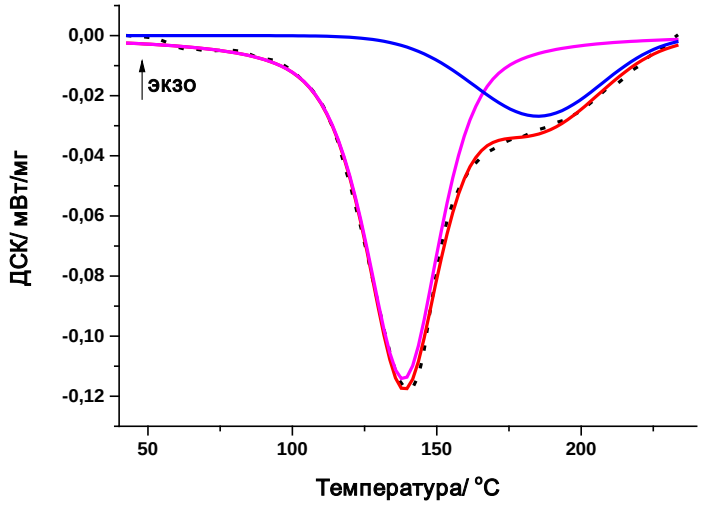


Рисунок 28. Разделение перекрывающихся пиков ДСК кривой на примере $K_2La_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение недели

Значения интегралов разделенных пиков представлены в таблице 5.

Таблица 5. Энтальпия десорбции и деинтеркаляции $K_2La_2Ti_3O_{10}$

$K_2La_2Ti_3O_{10}$	Состав образца	ΔH десорбции, кДж/Моль H_2O	ΔH деинтеркаляции, кДж/Моль H_2O
7 суток	$H_{1,08}K_{0,92}La_2Ti_3O_{10} \cdot 0,62\ H_2O$	112 ± 22	7 ± 1
10 суток	$H_{1,27}K_{0,73}La_2Ti_3O_{10} \cdot 0,55\ H_2O$	94 ± 19	14 ± 3
14 суток	$H_{1,35}K_{0,65}La_2Ti_3O_{10} \cdot 0,56\ H_2O$	113 ± 23	10 ± 2

Погрешность определения теплового эффекта на заданном температурном интервале зависит от определения границ температур теплового эффекта и точности разделения пиков (с коэффициентом корреляции 0,9986 – 0,9992) и составляет 20%.

Значения теплот десорбции для всех образцов имеют одинаковый порядок и находятся в пределах погрешности. Пересчет теплоты на количество выделенной воды позволяет делать выводы о характере связывания воды в образце. Так, теплота десорбции для всех образцов близка и находится в пределах погрешности, что позволяет сделать вывод о слабой зависимости от количества сорбированной на поверхности воды.

Значение энтальпии десорбции превышает 40 кДж/моль, характерное для физической десорбции воды с поверхности, что говорит о связывании воды за счет хемосорбции. Это объясняется связыванием воды катионами калия, близко расположенными в межслоевом пространстве к поверхности оксида, и присутствием на поверхности следовых количеств катионов калия в результате сушки образца после взаимодействия с водой.

Значение теплового эффекта интеркаляции в расчете на количество выделившейся воды на данном температурном интервале растет с увеличением времени выдерживания соединения в воде и становится постоянным в связи с образованием фазы с близким содержанием интеркалированной воды в межслоевом пространстве.

Значения тепловых эффектов деструкции протонированной формы не оценивались вследствие большой погрешности расчетов, связанной со сложностью определения положения базовой линии.

4.2.2. Результаты исследования поведения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде

4.2.2.1 Анализ фазового состава

Для идентификации фазового сотава полученных образцов серии $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при взаимодействии с водой проводился рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение 1, 4, 7, 10 и 14 суток представлены на рисунке 29.

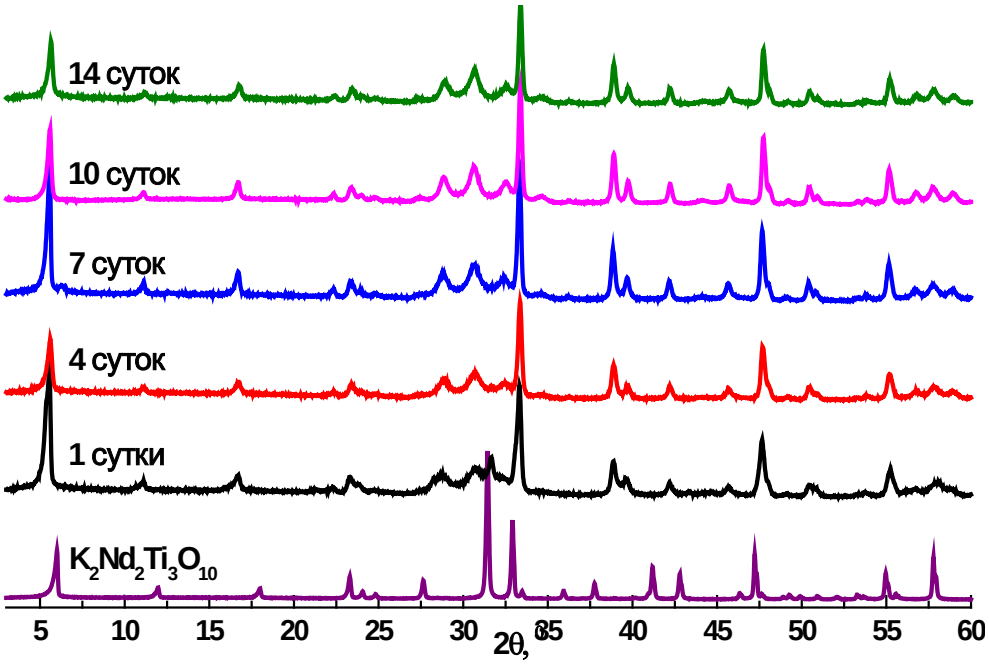


Рисунок 29. РФА $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в зависимости от времени взаимодействия с водой

Результаты РФА $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ показали, что взаимодействие с водой приводит к образованию гидратированной частично замещенной фазы $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$ (Рисунок 28). Процесс образования фазы $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$ протекает быстрее, чем для La-содержащего соединения. Так, выдерживание титаната в воде в течение суток приводит к образованию смеси фаз – гидратированной $K_2Nd_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$ в качестве примесной фазы и частично замещенной интеркалированной $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$ в качестве основной фазы. Дальнейшее выдерживание образца в воде приводит к исчезновению примесной фазы $K_2Nd_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$.

Расчет структурных параметров показал увеличение параметра решетки *c* при контакте с водой в отличие от исходного оксида $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (Таблица 6). Определение параметров решетки проводилось с помощью программного обеспечения TOPAZ (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования»). Основной вклад в погрешность определения параметров решетки вносит «сдвиг нуля» дифрактограммы и количество пиков, используемых для расчета. Таким образом, относительная погрешность расчета параметра решетки *c* составила 0,1%, а абсолютная - ±0,03 Å.

Таблица 6. Изменение параметра *c* при взаимодействии $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой

Образец	Структурный параметр *c*, Å
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	29,64
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (1 сутки)	31,84
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (4 суток)	31,75
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (7 суток)	31,78
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (10 суток)	31,72
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (14 суток)	31,77

Для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ параметр кристаллической решетки *c* изменяется аналогично La-содержащему соединению: наблюдается рост значения параметра *c* по сравнению с исходным соединением $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, что объясняется расширением межслоевого пространства за счет интеркаляции воды. При увеличении времени взаимодействия с водой для образцов характерна тенденция к небольшому уменьшению параметра *c* за счет возрастания ионного обмена больших по размеру катионов калия на протоны, в результате чего слои схлопываются.

Таким образом, для калиевых соединений можно сделать вывод, что образование частично замещенной интеркалированной фазы всегда происходит через образование гидратированной фазы. Расширение межслоевого пространства за счет интеркалированных молекул воды способствует ионному обмену больших по размеру катионов калия на протоны, в результате чего образуется устойчивая протонированная интеркалированная фаза $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}\cdot yH_2O$ (Ln = La, Nd).

4.2.2.2 Результаты термогравиметрии с анализом газовой фазы

Результаты термогравиметрии

Определение процессов, характерных при нагревании производных $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, полученных в результате взаимодействия с водой, и их температурные диапазоны определялись с помощью термогравиметрии. Поведение $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде схоже с поведением $K_2La_2Ti_3O_{10}$, о чем свидетельствуют кривые потери массы, представленные на рисунке 30.

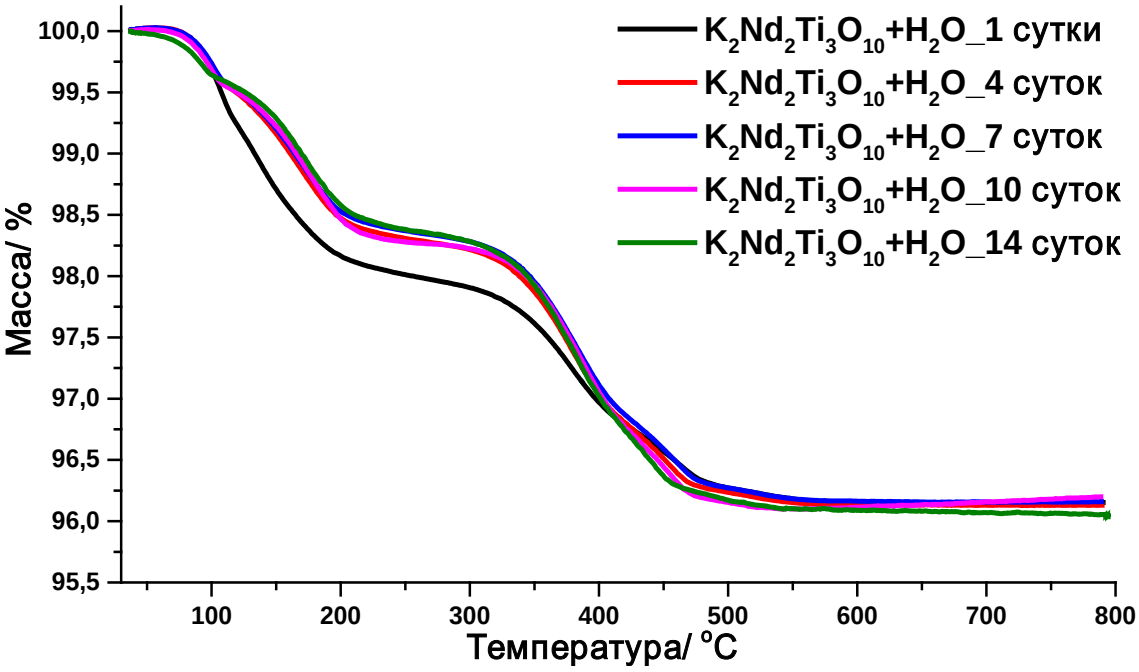


Рисунок 30. Кривые потери массы для всех образцов $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде

Термогравиметрические кривые описывают сложное поведение образца в воде, поэтому определение участков потери массы и их температурных интервалов проводилось с помощью построения ДТГ кривой (пример представлен на Рисунке 31).

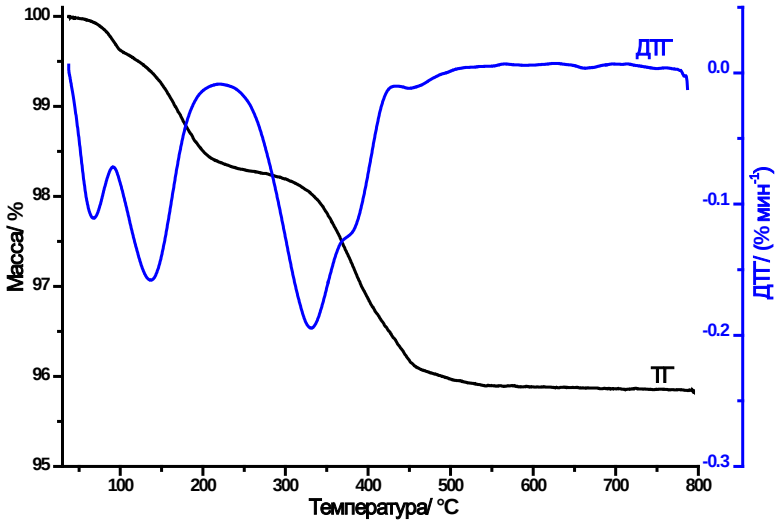


Рисунок 31. ДТГ и ТГ $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение 2х недель

Данные термогравиметрического анализа для образцов $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ представлены в таблице 7.

Таблица 7. Температурные интервалы и % потери массы $K_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$

Время выдерживания $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде, сутки	I участок потери массы, °С	Потеря массы на I участке, %	II участок потери массы, °С	Потеря массы на II участке, %	III участок потери массы, °С	Потеря массы на III участке, %
1 сутки	55-115	1,28	115-220	0,79	300-500	2,11
4 суток	55-105	0,72	105-220	0,97	300-500	2,21
7 суток	55-105	0,66	105-230	0,97	300-500	2,22
10 суток	55-105	0,33	105-230	1,24	300-500	2,31
14 суток	55-105	0,33	105-230	1,30	300-500	2,38

Термогравиметрическая кривая образца $K_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$ (1 сутки) отличается от кривых, полученных для остальных образцов, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа, который показал наличие примесной фазы интеркалированного соединения. ТГ кривые однофазных образов, полученных после выдерживания в воде в течение 4, 7, 10 и 14 суток, характеризуются близкими по температурам участками потери массы.

Для этих образцов характерны четыре участка потери массы. Первый из них до 105 °С, как предполагается, отвечает за выделение сорбированной на поверхности воды,

второй до 230 °С – за выделение интеркалированной воды, третий и четвертый участок потери массы наблюдается при температурах от 300 °С до 500 °С и характеризует разложение частично замещенной протонированной формы вида $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ в два этапа.

Потеря массы на первом участке для образцов уменьшается с увеличением времени взаимодействия с водой от 1,28% до 0,33%. В свою очередь, возрастает потеря массы на втором участке (от 0,79 до 1,30%), ответственная за интеркаляцию. Таким образом, с увеличением времени выдерживания снимаются кинетические ограничения за счет сорбции воды на поверхности, и вода активно интеркалирует в межслоевое пространство. Степень замещения катионов калия на протоны также увеличивается с 2,11 до 2,38%, что говорит о возрастании роли ионного обмена с увеличением времени выдерживания в воде.

Анализ газовой фазы при высоких температурах

Синхронный термический анализ с определением состава выделяющейся газовой фазы был проведен для одного из соединений серии исследования $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде.

СТА анализ $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, полученного при взаимодействии с водой в течение 10 суток, подтвердил наличие четырех ступеней потери массы. При этом на всех температурных интервалах, отвечающих потере массы, наблюдалось только выделение воды (M/z = 18) (Рисунок 32).

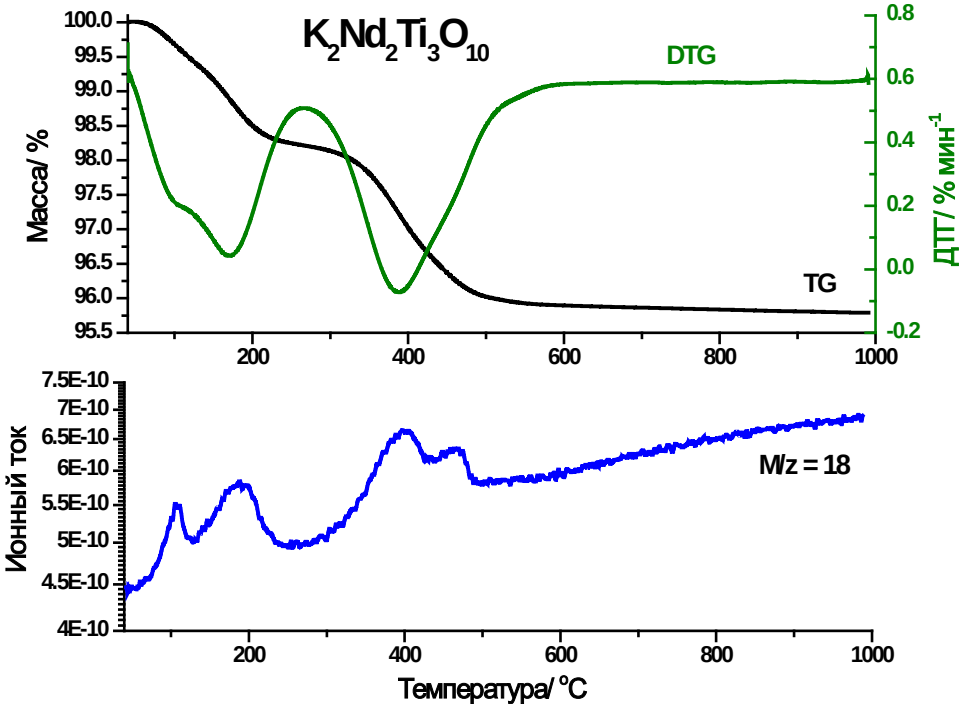


Рисунок 32. СТА $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение 10 дней

Таким образом, при температуре 50 – 105 ^{o}C выделение воды характерно за счет десорбции с поверхности оксида, при более высокой температуре 105 – 230 ^{o}C из межслоевого пространства выделяется интеркалированная вода, а при температурах 300 – 500 ^{o}C идет разложение протонированной формы.

4.2.2.3 Анализ фазового состава при высоких температурах

С целью идентификации фазового состава образца при нагревании был проведен высокотемпературный рентгенофазовый анализ для соединения, полученного при максимальном времени выдерживания в воде (Рисунок 33). Как отмечалось ранее, термогравиметрическая кривая образца $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, взаимодействующего с водой в течение 14 суток, характеризуется четырьмя участками потери массы, ответственными за выделение сорбированной воды (50-105 ^{o}C), интеркалированной воды (105-205 ^{o}C) и разложение протонированного соединения (300 – 500 ^{o}C).

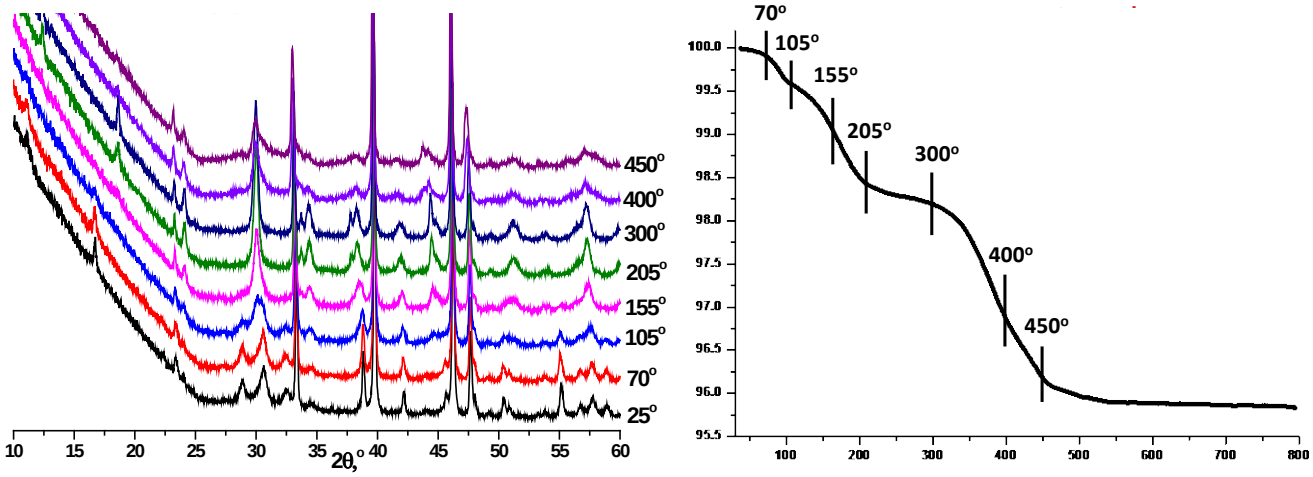


Рисунок 33. Терморентгенограммы и ТГ кривая $K_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$ (14 суток)

Результаты высокотемпературного рентгенофазового анализа показали, что для первого участка в интервале температур 70-105 ^{o}C вид терморентгенограммы не меняется, что характерно при выделении сорбированной воды. На второй участке при 155-205 ^{o}C наблюдается смещение пиков в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметра решетки *c* в результате сужения межслоевого пространства (*c* = 28.5 Å). Значение параметра *c* для полученной фазы меньше, чем значение параметра *c* для исходного соединения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (*c* = 29.64 Å). Этот факт указывает на частичное замещение катионов калия на протоны в межслоевом пространстве, в результате чего образуется фаза $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10}$. Дальнейшее нагревание образца приводит к

разложению частично замещенного оксида с образованием фаз $Nd_2Ti_2O_7$ (ICDD #01-070-1691), $Nd_2Ti_3O_9$ (ICDD #01-082-1095) и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (ICDD #01-087-0479).

4.2.2.4 Расчет состава полученных соединений по данным термогравиметрии

Аналогично лантановому соединению состав образцов $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, полученных в результате выдерживания в воде, рассчитывался по данным термогравиметрического анализа.

Разделение перекрывающийся пиков десорбции и деинтеркаляции на ДТГ кривой проводилось с помощью программного обеспечения «NETZSCH Peak Separation 3» (пример разделения пиков представлен на Рисунке 34, коэффициент корреляции разделения пиков ДТГ кривой для всех соединений варьируется в диапазоне 0,9983-0,9988).

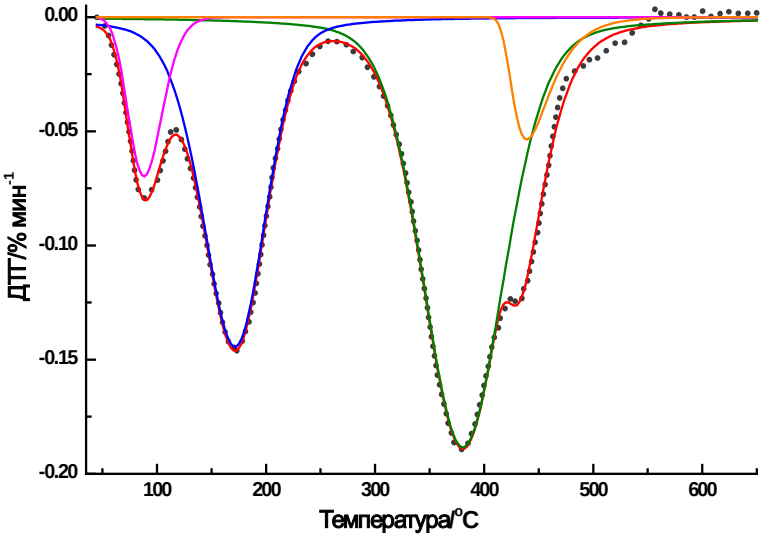


Рисунок 34. Разделение перекрывающихся пиков ДТГ кривой для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (14 суток)

Рассчитанный состав однофазных соединений представлен в таблице 8. Погрешность расчета степени замещения и количества интеркалированной воды определяется точностью определения температурного диапазона, характеризующего начало и конец потери массы и разделением пиков на ДТГ кривой за счет перекрывания процессов. Таким образом, относительная погрешность определения степени замещения составляет 6%, а абсолютная - ±0,1. Относительная погрешность определения количества интеркалированной воды равна 8%, а абсолютная - ±0,03.

Таблица 8. Состав образцов $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при взаимодействии с водой в течение различного времени

Образец	Время взаимодействия, сутки	Состав соединения
$K_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$	4 суток	$H_{1,53}K_{0,47}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,34\ H_2O$
$K_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$	7 суток	$H_{1,53}K_{0,47}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,34\ H_2O$
$K_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$	10 суток	$H_{1,56}K_{0,44}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,43\ H_2O$
$K_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$	14 суток	$H_{1,63}K_{0,37}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,42\ H_2O$

Для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ так же, как и для $K_2La_2Ti_3O_{10}$ наблюдается увеличение степени замещения и количества интеркалированной воды со временем, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. У Nd-содержащей фазы ионообменные свойства выражены сильнее, чем у La-содержащего аналога, что объясняется большей подвижностью катиона неодима в межслоевом пространстве за счет большего искажения титан-кислородных октаэдров. В то же время, количество интеркалированной воды для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ меньше, чем для $K_2La_2Ti_3O_{10}$ вследствие меньшего размера катиона неодима.

4.2.2.5 Определение тепловых эффектов дегидратации

Для определения значений тепловых эффектов деинтеркаляции и десорбции однофазных образцов была проведена дифференциально сканирующая калориметрия. Температура десорбции и деинтеркаляции варьируется в интервале 70-230 ^{o}C (Рисунок 35).

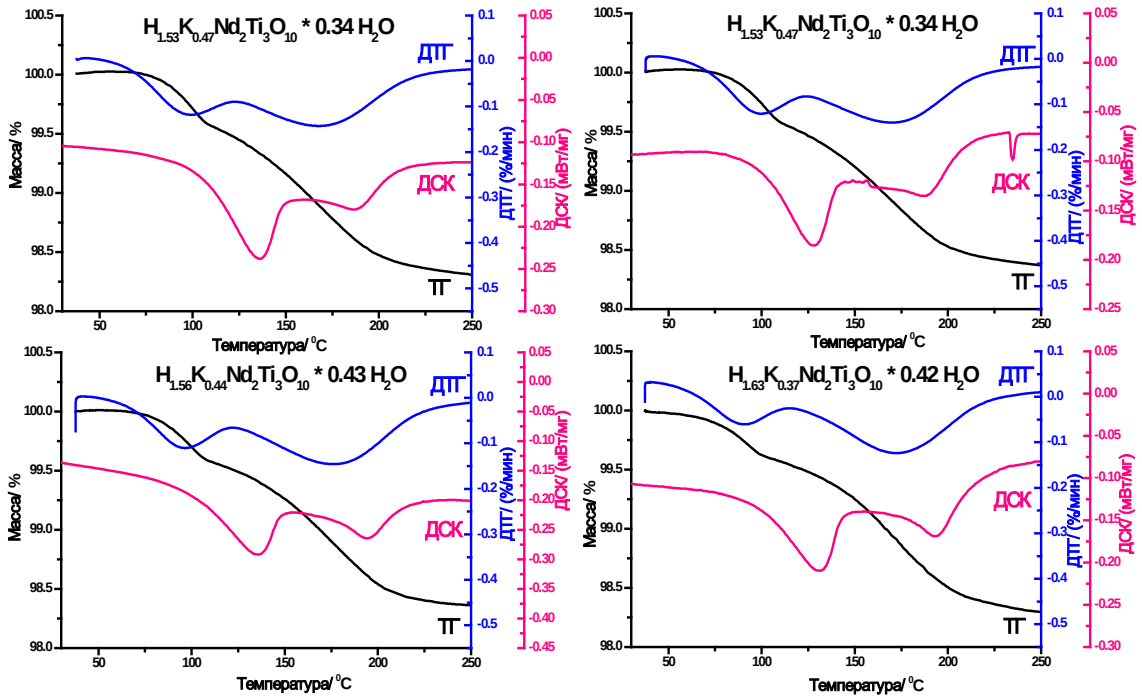


Рисунок 35. Результаты ДСК для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, взаимодействующего с водой в течение 7, 10 и 14 суток

На ДСК кривой наблюдается перекрывание тепловых эффектов десорбции и деинтеркаляции, поэтому проводилось их разделение с помощью специального программного обеспечения «NETZSCH Peak Separation 3» (Рисунок 36). Пики разделялись с высокой точностью (коэффициент корреляции для всех соединений варьируется в диапазоне 0,9982-0,9997).

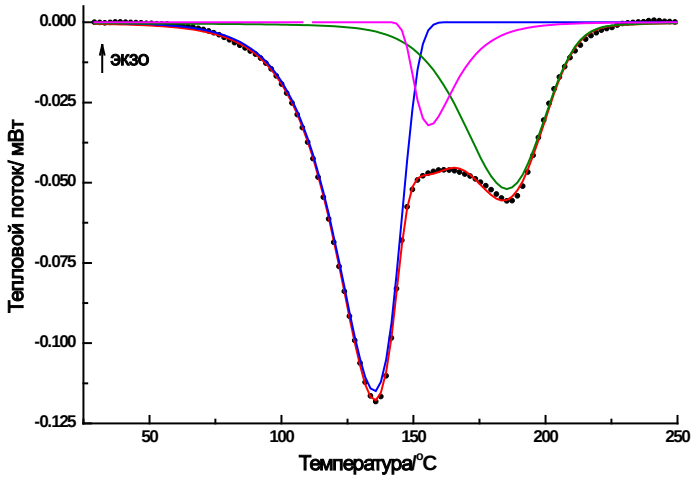


Рисунок 36. Разделение перекрывающихся пиков ДСК кривой на примере $H_{1,53}K_{0,47}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,34\ H_2O$

Рассчитанные значения тепловых эффектов десорбции и деинтеркаляции, приведенные на моль выделяющейся воды, представлены в таблице 9.

Таблица 9. Энтальпия десорбции и деинтеркаляции $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	Состав образца	ΔH десорбции, кДж/Моль H_2O	ΔH деинтеркаляции, кДж/Моль H_2O
4 суток	$H_{1,53}K_{0,47}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,34\ H_2O$	62 ± 9	33 ± 5
7 суток	$H_{1,53}K_{0,47}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,34\ H_2O$	52 ± 8	32 ± 5
10 суток	$H_{1,56}K_{0,44}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,43\ H_2O$	145 ± 22	27 ± 5
14 суток	$H_{1,63}K_{0,37}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,42\ H_2O$	147 ± 22	21 ± 5

Погрешность расчета теплового эффекта складывается из точности определения границ теплового эффекта и точности разделения пиков на ДСК кривой и составляет 15%.

Для серии $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ наблюдается тенденция роста теплоты десорбции с увеличением времени выдерживания в воде. Это объясняется уменьшением сорбированной воды на поверхности оксида, так как расчет приводится на количество выделяющейся воды на характерном температурном интервале. В свою очередь, уменьшение сорбированной воды связано с возрастанием степени интеркаляции воды в межслоевое пространство при длительном выдерживании в воде. Значение теплоты десорбции выше 40 кДж/моль, характерных для физической десорбции, что объясняется связыванием воды на поверхности за счет хемосорбции катионами калия, близко расположенными в межслоевом пространстве к поверхности и присутствующими на поверхности в результате процесса сушки в следовых количествах.

С возрастанием роли интеркаляции со временем характерно уменьшение значения теплоты деинтеркаляции вследствие нормирования на количество выделяющейся воды на данном температурном интервале.

Такая тенденция отличается от лантан-содержащего соединения, где теплота деинтеркаляции растет со временем, что объясняется разным характером протекания процесса интеркаляции для этих соединений. Так, для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ интеркаляция увеличивается со временем, а для $K_2La_2Ti_3O_{10}$ – уменьшается. Расстояние между перовскитными слоями для лантанового соединения больше, чем для неодимового,

следовательно, степень протекания интеркаляции выше и пересчет на количество выделенной воды дает большие значения теплоты для неодимового соединения.

4.2.3. Результаты исследования $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ в воде

4.2.3.1 Анализ фазового состава

Фазовый состав образцов $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, полученных после взаимодействия с водой в течение 1, 4 и 7 суток контролировался рентгенофазовым анализом (Рисунок 37).

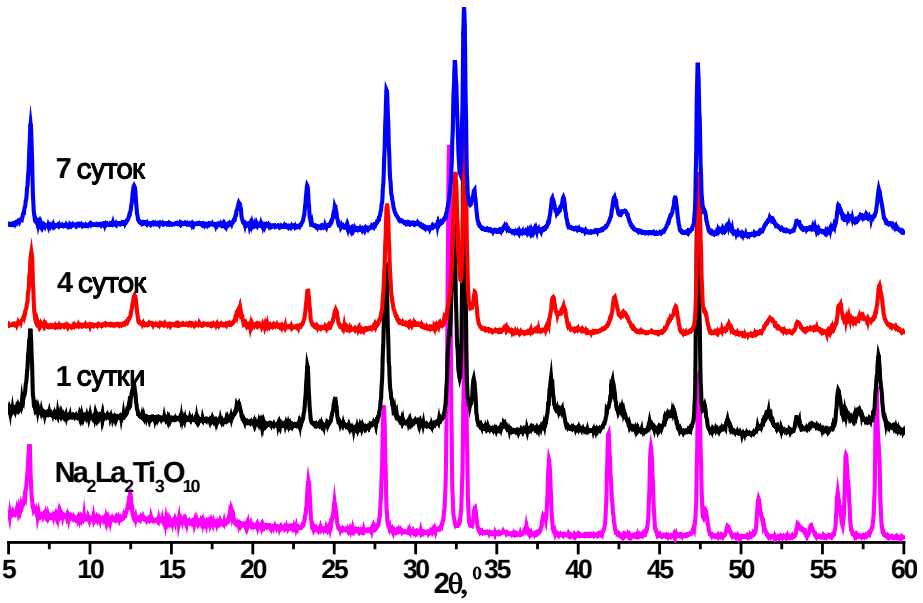


Рисунок 37. РФА $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ в зависимости от времени взаимодействия с водой

Результаты рентгенофазового анализа $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ свидетельствуют о сдвиге пиков в сторону больших углов при взаимодействии образца с водой в течение от одних суток до недели. Такое поведение объясняется небольшим сжатием межслоевого пространства вследствие замещения катионов натрия на протоны. При этом процесс ионного обмена не сопровождается интеркаляцией, как это характерно для калиевых соединений, так как ионный радиус натрия меньше калия. В результате, как предполагается, образуется частично замещенная фаза $H_xNa_{2-x}La_2Ti_3O_{10}$. При этом пространственная группа для фаз $H_xNa_{2-x}La_2Ti_3O_{10}$ меняется на P4/mmm.

Таблица 10. Изменение параметра *c* при взаимодействии $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ с водой

Образец	Структурный параметр *c*, Å
$Na_2La_2Ti_3O_{10}$	28,54
$Na_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (1 сутки)	27,92
$Na_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (4 суток)	27,74
$Na_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (7 суток)	27,69

Значение параметра решетки *c*, представленное в таблице 10, уменьшается при увеличении времени выдерживания взаимодействии с водой, следовательно, степень замещения на протоны растет. Относительная погрешность определения параметра решетки *c* составила 0,1%, а абсолютная погрешность ±0,3Å.

4.2.3.2 Термическая устойчивость полученных соединений

Исследование термической устойчивости образцов серии взаимодействия $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ с водой проводилось методом термогравиметрии. Результаты термической устойчивости для соединений $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ при контакте с водой в течение 1, 4 и 7 суток представлены на Рисунке 38.

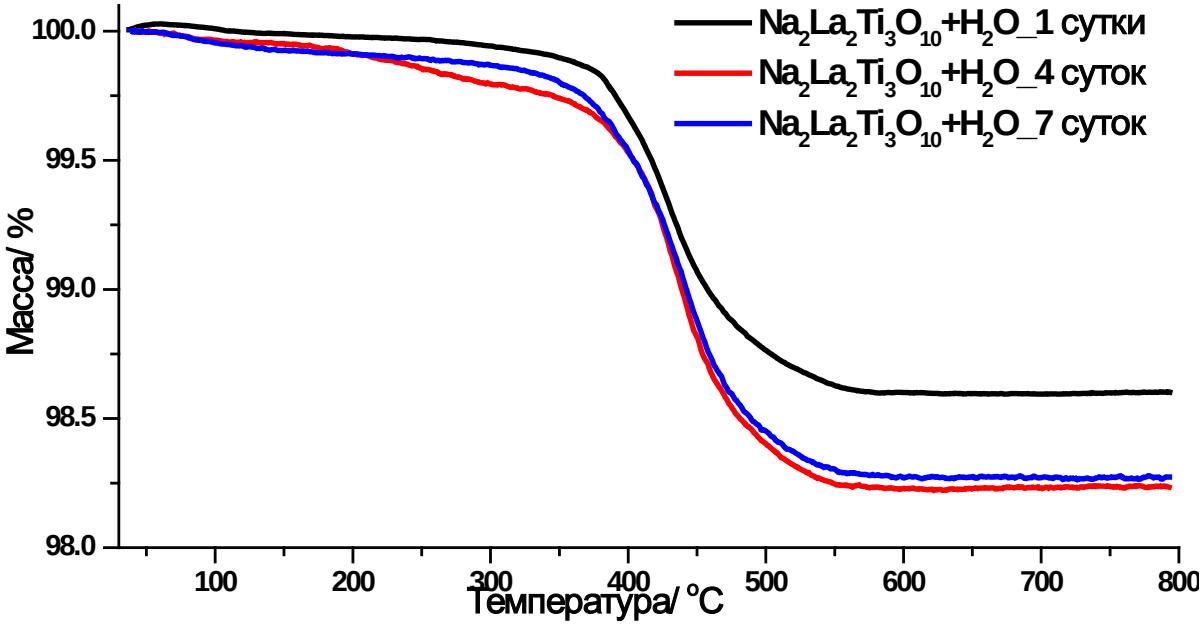


Рисунок 38. Кривые потери массы для образцов $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, выдержанных в воде

Для кривых характерно два участка потери массы, о чем также свидетельствуют ДТГ кривые (Рисунок 39).

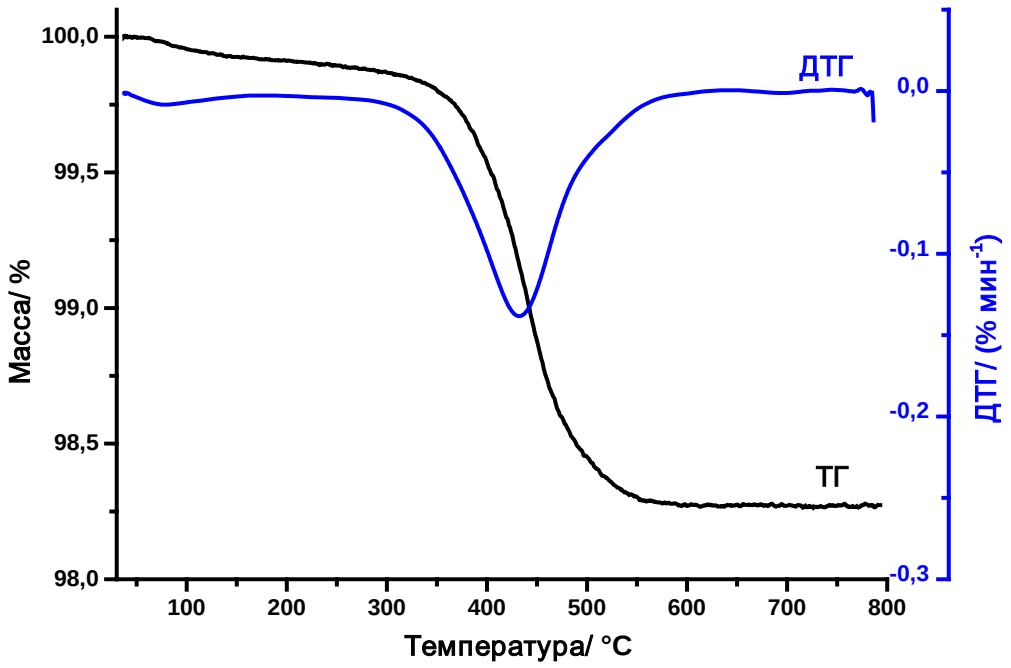


Рисунок 39. ДТГ и ТГ $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение недели

Температурные интервалы и % потери массы, определённые из термогравиметрических кривых, представлены в таблице 11.

Таблица 11. Температурные интервалы и % потери массы $Na_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$

Время выдерживания $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ в воде, сутки	I участок потери массы, ^{0}C	Потеря массы на I участке, %	II участок потери массы, ^{0}C	Потеря массы на II участке, %
1 сутки	50-105	0,02	350-550	1,39
4 суток	50-100	0,04	350-550	1,74
7 суток	50-100	0,06	330-550	1,67

Первый участок потери массы наблюдается при низких температурах, что обуславливается выделением сорбированной на поверхности соединения воды, второй участок характеризуется большей потерей массы по сравнению с первым и протекает при высоких температурах, что соответствует разложению протонированного соединения. Согласно представленным данным $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ сорбирует на поверхности небольшое количество воды. С увеличением времени перемешивания, в целом, характерно увеличение массопотери, что связано с возрастанием степени замещения катионов натрия на протоны.

ТГ кривые для образцов $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (4 суток) и $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (7 суток) практически идентичны, что свидетельствует об образовании устойчивой фазы.

4.2.3.3 Расчет состава соединений $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ по данным термогравиметрии

Определение степени замещения межслоевых катионов на протоны проводилось по методике, описанной в разделе 3.3.3., согласно результатам термогравиметрического анализа. Результаты расчета состава для соединений серии $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ представлены в таблице 12.

Таблица 12. Состав образцов $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ при взаимодействии с водой в течение различного времени

Образец	Время взаимодействия, сутки	Состав соединения
$Na_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O	1 сутки	$H_{0,94}Na_{1,06}La_2Ti_3O_{10}$
$Na_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O	4 суток	$H_{1,16}Na_{0,84}La_2Ti_3O_{10}$
$Na_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O	7 суток	$H_{1,12}Na_{0,88}La_2Ti_3O_{10}$

Расчеты степени замещения для $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ показали, что с увеличением времени перемешивания данного оксида в воде степень замещения катионов натрия на протоны растет. Состав $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, выдержанных в воде в течение 4 и 7 суток близки, степень замещения находится в пределах погрешности ($\Delta x = \pm 0,05$). Относительная погрешность δ определения степени замещения составила 5%.

4.2.4. Результаты исследования $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде

4.2.4.1 Анализ фазового состава

С целью определения фазового состава $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$, полученных при взаимодействии с водой в течение 1, 4 и 7 суток, проводился рентгенофазовый анализ (Рисунок 40).

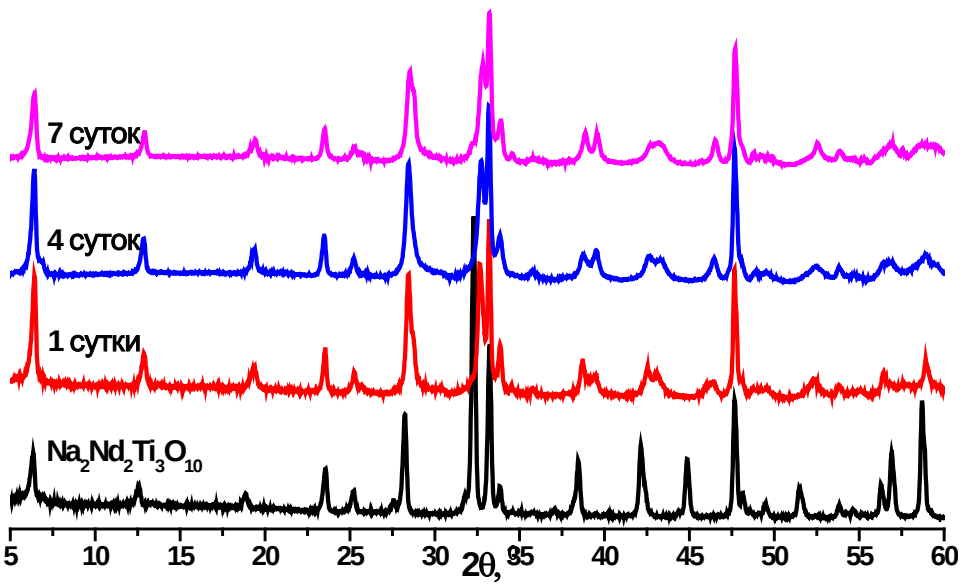


Рисунок 40. РФА $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в зависимости от времени взаимодействия с водой

Для $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$, как и для $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, характерно смещение пиков в сторону больших углов, параметр *c* уменьшается за счет ионного обмена катионов натрия на протоны (Рисунок 40). Интеркаляция воды между слоев для $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ не характерна вследствие малого размера катиона натрия. Таким образом, при взаимодействии с водой образуется частично замещенная фаза $H_xNa_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10}$.

Рассчитанные структурные параметры представлены в таблице 13. Погрешность расчета структурных параметров определяется «сдвигом нуля» дифрактограммы и составляет 0,1%, абсолютная погрешность равна ±0,03Å.

Таблица 13. Изменение параметра *c* при взаимодействии $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой

Образец	Структурный параметр *c*, Å
$Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$	28,31
$Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (1 суток)	27,52
$Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (4 суток)	27,38
$Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (7 суток)	27,26

Расчеты показали, что при увеличении времени взаимодействия с водой значение параметра решетки *c* уменьшается вследствие увеличения степени протонирования.

4.2.4.2 Термическая устойчивость полученных образцов

Как и для лантан-содержащих соединений, для определения устойчивости соединений серии $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде при нагревании проводился термогравиметрический анализ. Данные ТГ для образцов $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$, полученных при взаимодействии с водой в зависимости от времени выдерживания, представлены на Рисунке 41.

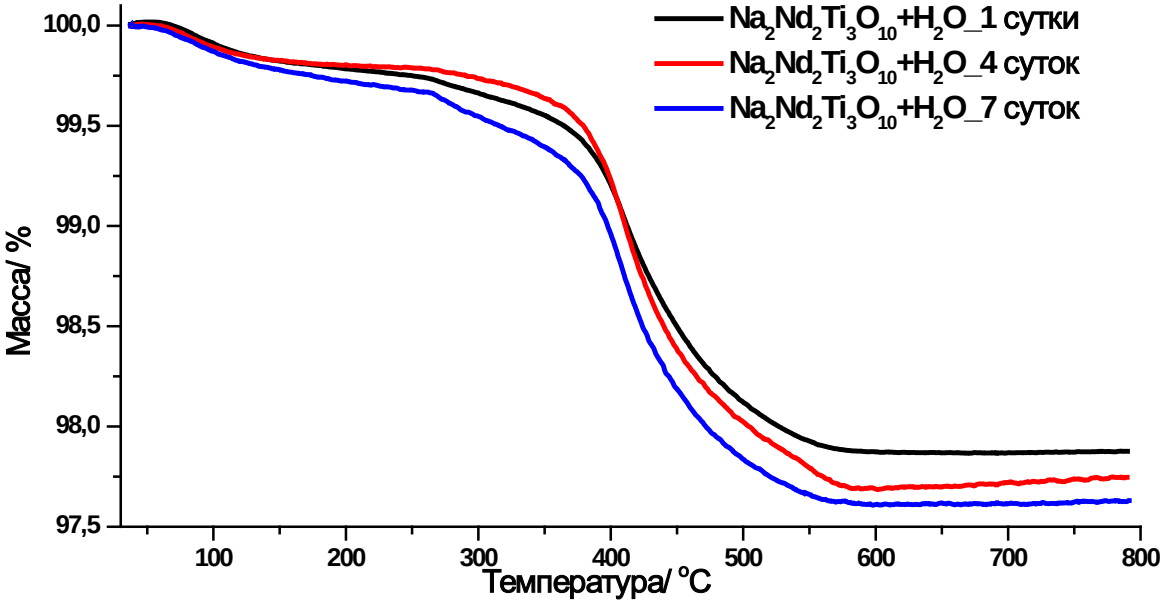


Рисунок 41. Кривые потери массы для образцов $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанных в воде

Результаты ТГ $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ показали три участка потери массы: 50-120 °C, 240-310 °C и 350-550 °C (Таблица 14). Предполагается, что первый из этих участков ответственен за выделение сорбированной на поверхности воды, второй и третий участок соответствуют разложению протонзамещенного соединения в две стадии.

Таблица 14. Температурные интервалы и % потери массы $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O

Время выдерживания $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде, сутки	I участок потери массы, °C	Потеря массы на I участке, %	II участок потери массы, °C	Потеря массы на II участке, %	III участок потери массы, °C	Потеря массы на III участке, %
1 сутки	50-120	0,22	200-320	0,13	350-550	1,77
4 суток	50-110	0,20	230-320	0,08	350-550	2,02
7 суток	50-110	0,33	240-320	0,20	350-550	2,19

Наличие трех участков потери массы подтверждают ТГ и ДТГ кривые, представленные на Рисунке 42.

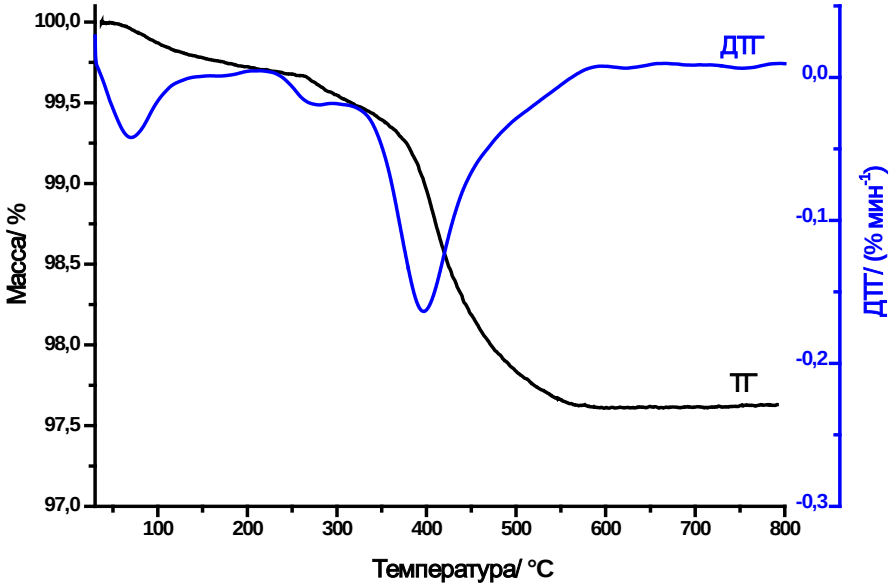


Рисунок 42. ДТГ и ТГ $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение недели

Обнаружено, что массопотеря на третьем участке для возрастает с увеличением времени перемешивания в воде, что говорит о росте степени замещения катионов натрия на протоны.

Следует отметить, что общая потеря массы и температурные интервалы близки и находятся в пределах погрешности, следовательно, можно говорить о формировании устойчивой фазы в условиях эксперимента.

4.2.4.3 Определение фазового состава при высоких температурах

С целью определения фазового состава при высоких температурах проведен терморентгенофазовый анализ для образца $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с максимальным временем выдерживания в воде.

Термогравиметрия образца $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$, взаимодействующего с водой в течение недели, показала наличие трех ступеней потери массы, которые как предполагается, ответственны за десорбцию при низких температурах (50 – 140 ^oC) и разложение частично замещенного соединения в два этапа (240 – 310 ^oC и 350 – 550 ^oC). Дифракционная картина измерялась в диапазоне температур, ответственных за начало и окончание потери массы на каждом участке (Рисунок 43).

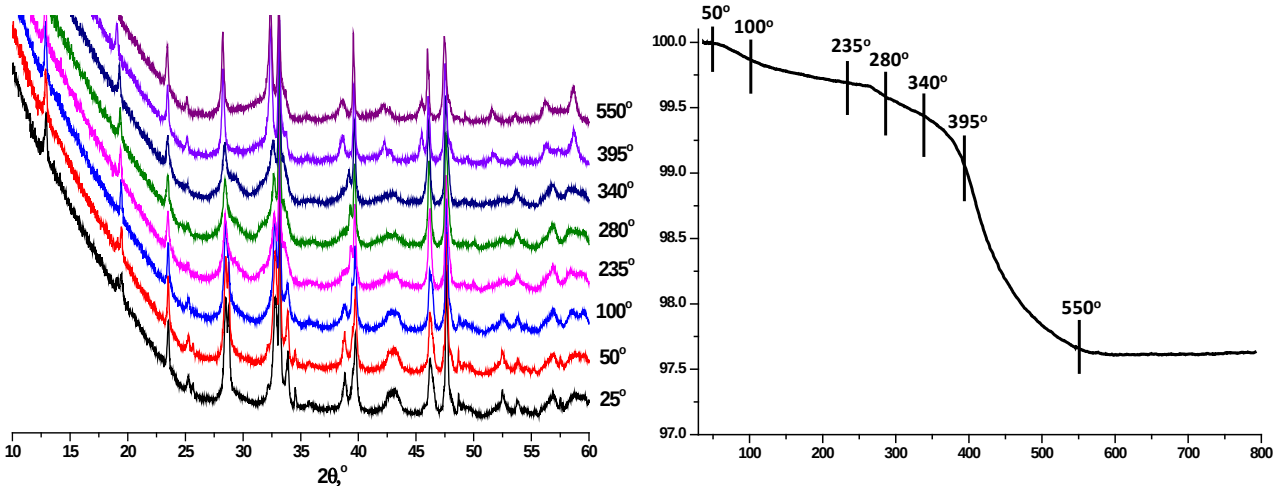


Рисунок 43. Терморентгенограммы и ТГ кривая $Na_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$ (7 суток)

Установлено, что на первом участке потери массы при 25-100 °С дифрактограмма соединения существенно не меняется, что свидетельствует о выделении сорбированной воды с поверхности образца. При температуре 235-280 °С вид дифрактограммы меняется, исчезает часть пиков при 25.5°, 34°, 43°, 52.5° и наблюдается появление новых пиков. Автор склонен относить данный температурный интервал к началу разложения частично замещенного соединения. При более высоких температурах – 340-550 °С - образуется двухфазная система, содержащая оксид $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (ICDD = 01-086-1370) в качестве основной фазы и $Nd_2Ti_2O_7$ (ICDD = 01-070-1691) в качестве примесной фазы, что говорит о разложении частично замещенной формы $H_xNa_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10}$.

4.2.4.4 Расчет состава соединений $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ согласно данным термогравиметрии

По данным термогравиметрии определялся состав образующегося при взаимодействии с водой протонированного соединения (Таблица 15). Относительная погрешность определения степени замещения катионов натрия на протоны составила 8%, а абсолютная равна ±0,12.

Таблица 15. Состав образцов $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при взаимодействии с водой в течение различного времени

Образец	Время взаимодействия, сутки	Состав соединения
$Na_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$	1 сутки	$H_{1,44}Na_{0,56}Nd_2Ti_3O_{10}$
$Na_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$	4 суток	$H_{1,55}Na_{0,45}Nd_2Ti_3O_{10}$
$Na_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$	7 суток	$H_{1,60}Na_{0,40}Nd_2Ti_3O_{10}$

Для $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$, как и для $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, не характерно внедрение воды в межслоевое пространство вследствие малого размера катиона натрия. Все образцы претерпевают только замещение катионов натрия на протоны воды. При этом, как показывают результаты рентгенофазового и термогравиметрического анализов, степень замещения растет при увеличении времени взаимодействия с водой.

4.2.5. Результаты исследования $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ в воде

4.2.5.1 Анализ фазового состава

Взаимодействие $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ с водой при разных временах выдерживания контролировалось рентгенофазовым анализом (Рисунок 44). Полученные результаты свидетельствуют о том, что взаимодействие вещества с водой не приводит к существенному изменению дифракционной картины. С увеличением времени выдерживания образца в воде наблюдается смещение пиков *(00l)* в сторону малых углов, что свидетельствует о незначительном увеличении параметра кристаллической решетки *c*.

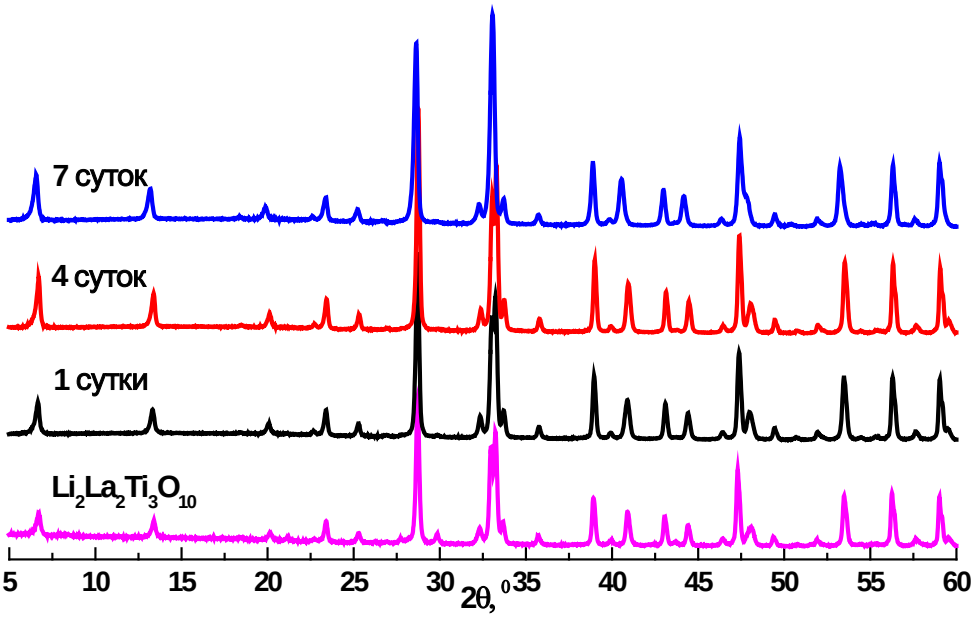


Рисунок 44. РФА $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ в зависимости от времени взаимодействия с водой

Рассчитанные структурные параметры представлены в таблице 16. Относительная погрешность определения параметра решетки *c* составила 0,1%, а абсолютная - ±0,03Å.

Таблица 16. Изменение параметра *c* при взаимодействии $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ с водой

Образец	Структурный параметр *c*, Å
$Li_2La_2Ti_3O_{10}$	26,35
$Li_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (1 сутки)	26,49
$Li_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (4 суток)	26,45
$Li_2La_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (7 суток)	26,67

Для Li-содержащих соединений параметр кристаллической решетки *c* растет с увеличением времени выдерживания в воде, что связано с ионным обменом катионов лития на протоны. Как уже отмечалось ранее, структура межслоевого пространства литиевых соединений отличается от калиевых и натриевых аналогов. Поэтому замещение катионов лития на протоны происходит иначе. Согласно предположению автора, в результате этого процесса межслоевое пространство расширяется вследствие расположения протонов над аксиальными кислородами октаэдров.

4.2.5.2 Термическая устойчивость полученных соединений

С целью изучения поведения образца при высоких температурах и определения температурных интервалов процессов для серии образцов $Li_2La_2Ti_3O_{10,}$ выдержанных в воде в течение 1, 4 и 7 суток, был проведен термогравиметрический анализ (Рисунок 45).

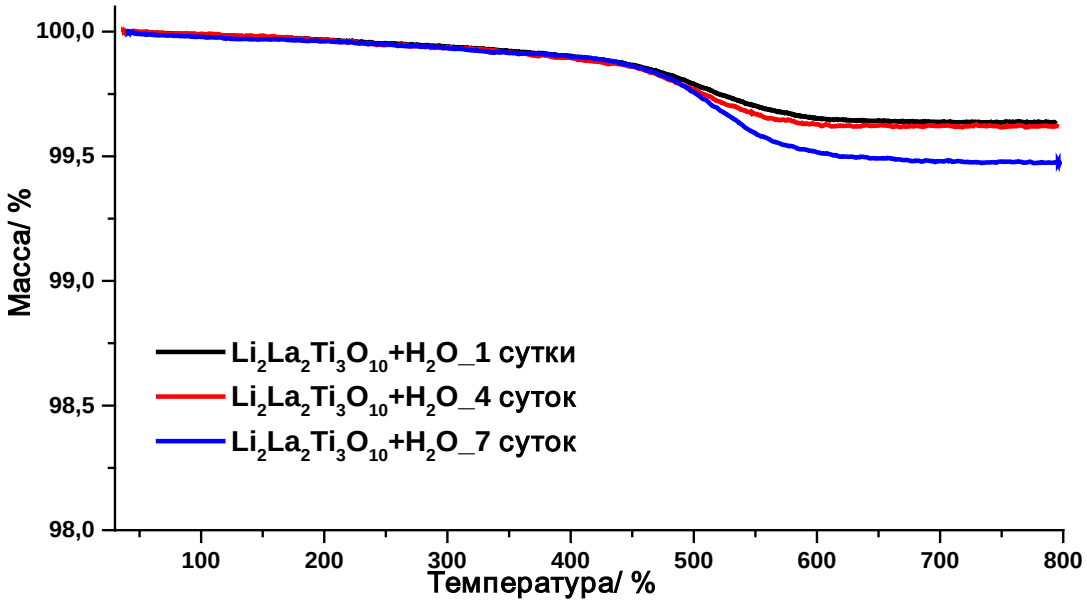


Рисунок 45. Кривые потери массы для образцов $Li_2La_2Ti_3O_{10}$, выдержанных в воде

Термогравиметрические кривые характеризуются только одним участком потери массы, о чем также свидетельствует ДТГ кривая (Рисунок 46).

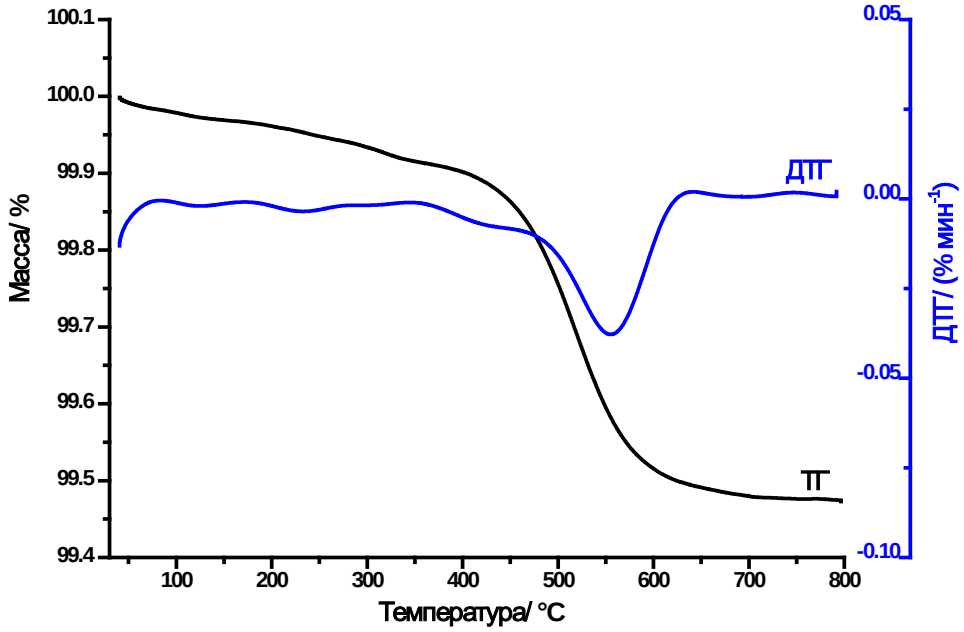


Рисунок 46. ДТГ и ТГ $Li_2La_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение недели

В таблице 17 представлены температурный интервал процесса и % потери массы на данном участке.

Таблица 17. Температурные интервалы и % потери массы $Li_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$

Время выдерживания $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ в воде, сутки	I участок потери массы, ^oC	Потеря массы на I участке, %
1 сутки	400-600	0,36
4 суток	400-600	0,38
7 суток	400-600	0,52

Для $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ по данным ТГ потеря массы мала, за нее отвечает только один участок при 400-600 ^oC. Для образцов характерна тенденция к увеличению потери массы при увеличении времени взаимодействия с водой. Небольшое расстояние между слоями за счет маленьких по размеру катионов лития препятствует интеркаляции воды в межслоевое пространство, в результате чего образцы подвергаются только ионному обмену. Сдвиг температуры в сторону больших значений для литиевых соединений говорит о более энергозатратном разрыве связи протона с аксиальным кислородом.

4.2.5.3 Расчет состава образцов $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ по результатам термогравиметрии

По результатам термогравиметрического анализа рассчитывался состав всех соединений серии $Li_2La_2Ti_3O_{10}$, полученных при взаимодействии с водой (Таблица 18). Погрешность определения степени замещения достаточно велика вследствие малой потери массы образцом и составила 5,5% ($\Delta x = x \pm 0,02$).

Таблица 18. Состав образцов $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ при взаимодействии с водой в течение различного времени

Образец	Время взаимодействия, сутки	Состав соединения
$Li_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$	1 сутки	$H_{0,24}Li_{1,76}La_2Ti_3O_{10}$
$Li_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$	4 суток	$H_{0,25}Li_{1,75}La_2Ti_3O_{10}$
$Li_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$	7 суток	$H_{0,34}Li_{1,66}La_2Ti_3O_{10}$

С увеличением времени для образцов наблюдается небольшое увеличение степени замещения катионов лития на протоны, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. При этом степень замещения намного меньше по сравнению с натриевыми и калиевыми соединениями, что объясняется диффузионными ограничениями за счет небольшой ширины межслоевого пространства.

4.2.6. Результаты исследования $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде

4.2.6.1 Анализ фазового состава

Для контроля фазового состава соединений $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$, полученных в результате взаимодействия с водой, был проведен рентгенофазовый анализ (Рисунок 47).

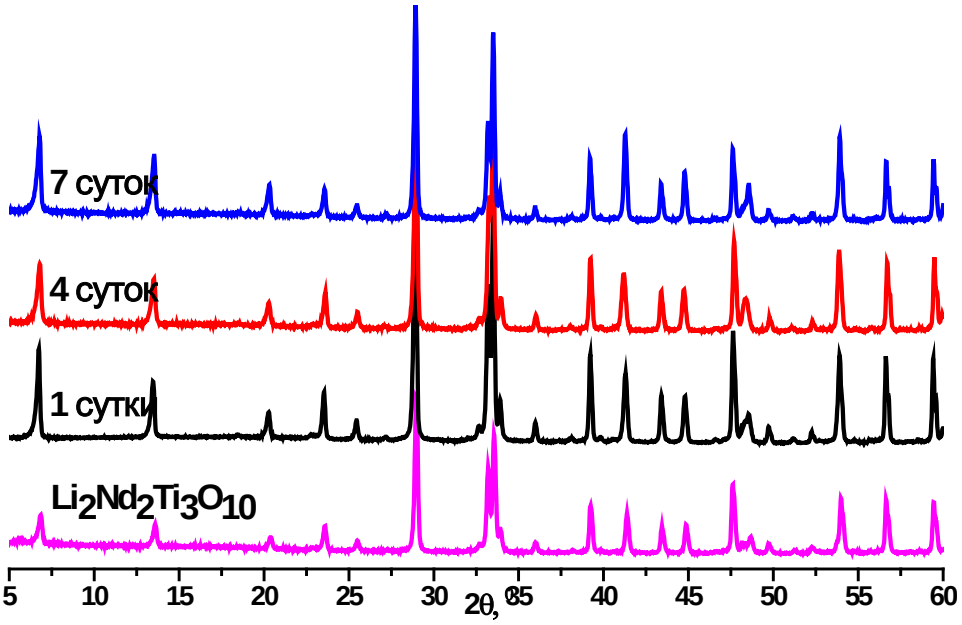


Рисунок 47. РФА $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в зависимости от времени взаимодействия с водой

Для $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ наблюдается аналогичная картина, как и для $Li_2La_2Ti_3O_{10}$. Кристаллическая фаза образца при взаимодействии с водой практически не изменяется вне зависимости от времени выдерживания (Рисунок 47). Характерен небольшой сдвиг в малоугловую область, что говорит о небольшом увеличении расстояния между перовскитными слоями.

Таблица 19 Изменение параметра *c* при взаимодействии $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой

Образец	Структурный параметр *c*, Å
$Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$	26,20
$Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (1 сутки)	26,23
$Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (4 суток)	26,27
$Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ + H_2O (7 суток)	26,26

Относительная погрешность расчета структурного параметра *c* составила 0,1%, а абсолютная - ±0,02Å. Параметр кристаллической решетки *c* (Таблица 19) растет с увеличением времени взаимодействия с водой, что говорит о расширении межслоевого пространства в результате ионного обмена катионов лития на протоны и расположения протонов под аксиальными кислородами.

4.2.6.2 Термическая устойчивость полученных соединений

Состав и температурные интервалы процессов, протекающих при взаимодействии $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой, контролировались с помощью термогравиметрического анализа (Рисунок 48).

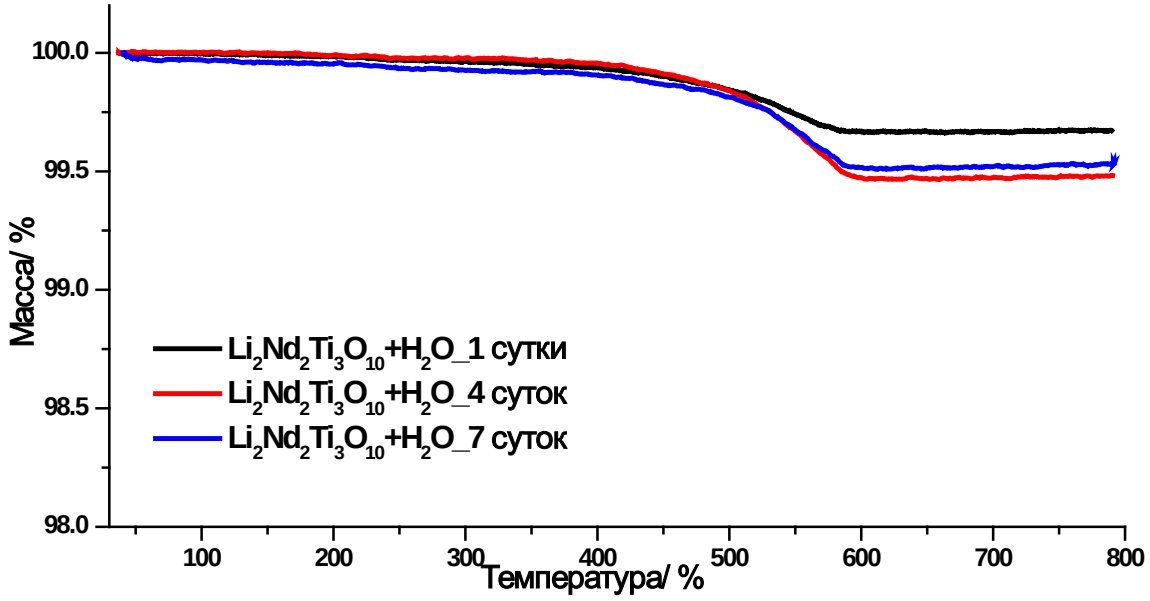


Рисунок 48. Кривые потери массы для образцов $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанных в воде

По данным термогравиметрического анализа при взаимодействии с водой $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ наблюдается один участок массопотери, о чем также свидетельствует ДТГ кривая – производная ТГ кривой по времени (Рисунок 49).

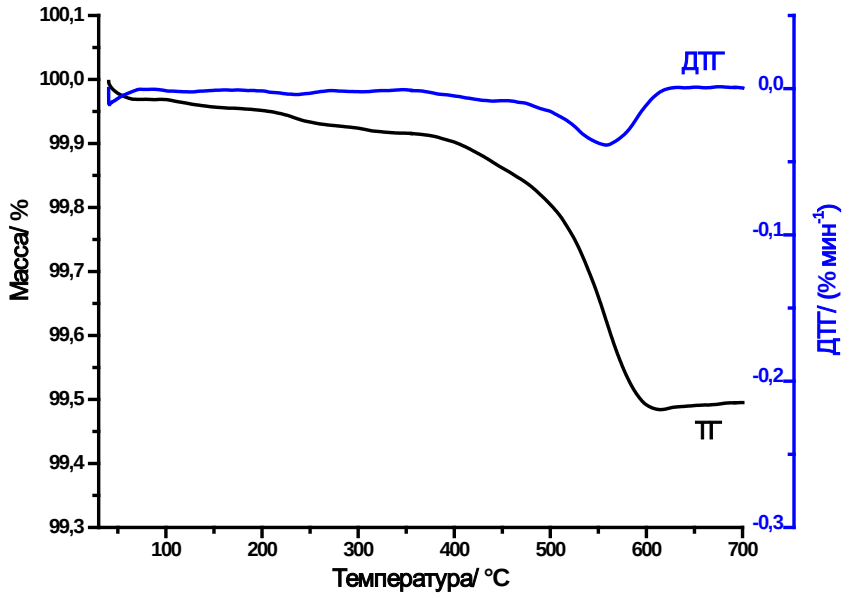


Рисунок 49. ДТГ и ТГ $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение недели

Температурный интервал и % потери массы на данном участке согласно данным термогравиметрии представлены в таблице 20.

Таблица 20. Температурные интервалы и % потери массы $Li_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$

Время выдерживания $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде, сутки	I участок потери массы, ^oC	Потеря массы на I участке, %
1 сутки	400-600	0,33
4 суток	400-600	0,54
7 суток	400-600	0,50

Температурный интервал деструкции варьируется от 400-600 ^oC, как и для лантанового соединения. Потеря массы растет с увеличением времени взаимодействия с водой, что говорит об увеличении степени замещения катионов лития на протоны. Потеря массы для образца $Li_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$ (4 суток) больше, чем для $Li_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$ (7 суток), что объясняется погрешностью измерения термогравиметрии вследствие малой общей потери массы образцом.

4.2.6.3 Расчет состава $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ по результатам термогравиметрии

По результатам термогравиметрии рассчитывался состав частично замещенной фазы $H_xLi_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10}$ в зависимости от времени выдерживания в воде (Таблица 21).

Таблица 21. Состав образцов $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при взаимодействии с водой в течение различного времени

Образец	Время взаимодействия, сутки	Состав соединения
$Li_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$	1 сутки	$H_{0,22}Li_{1,78}Nd_2Ti_3O_{10}$
$Li_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$	4 суток	$H_{0,36}Li_{1,64}Nd_2Ti_3O_{10}$
$Li_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$	7 суток	$H_{0,34}Li_{1,66}Nd_2Ti_3O_{10}$

Слоистый титанат $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$, как и его лантановый аналог, показал увеличение степени замещения со временем. При этом степень замещения после контакта с водой течение суток очень мала вследствие диффузионных ограничений ионного обмена за счет небольшой ширины межслоевого пространства. По мере увеличения времени межслоевое пространство расширяется (согласно данным РФА) и роль ионного обмена возрастает.

Погрешность определения степени замещения достаточно велика вследствие малой потери массы образцом и составляет 8% ($\Delta x = x \pm 0,03$). Степень замещения

образцов, полученных после выдерживания 4 и 7 суток в воде, близка и находится в пределах погрешности.

4.2.7. Обсуждение результатов серии соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = K, Na, Li; Ln = La, Nd), полученных при взаимодействии с водой в течение различного времени

Проведенное исследование взаимодействия слоистых перовскитоподобных оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = K, Na, Li; Ln = La, Nd) с водой при различных временах выдерживания позволяет сделать ряд выводов, приведенных в этой главе.

Ниже на Рисунке 50 приведены зависимости параметра кристаллической решетки *c* от времени выдерживания в воде. Для K- и Li- содержащих образцов наблюдается общая тенденция увеличения параметра решетки *c* при контакте с водой, для Na-содержащих соединений при контакте с водой параметр *c* уменьшается.

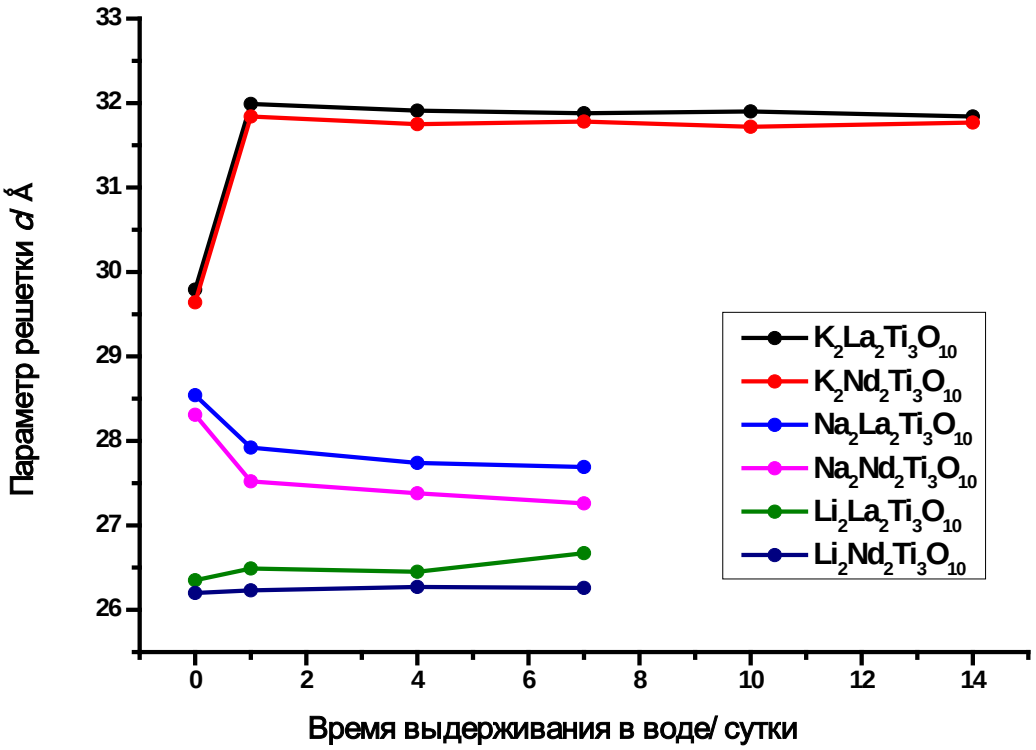


Рисунок 50. Зависимость структурного параметра *c* от времени выдерживания в воде

Анализируя полученные результаты в ходе проведения экспериментов для трехслойных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd) можно заключить, что имеется существенная разница в поведении соединений с различным щелочным металлом при контакте с водой.

В случае литийсодержащих $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ и $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$ результаты термогравиметрического и рентгенофазового анализа свидетельствуют о протекании ионного обмена катионов лития на протоны (Рисунок 51).

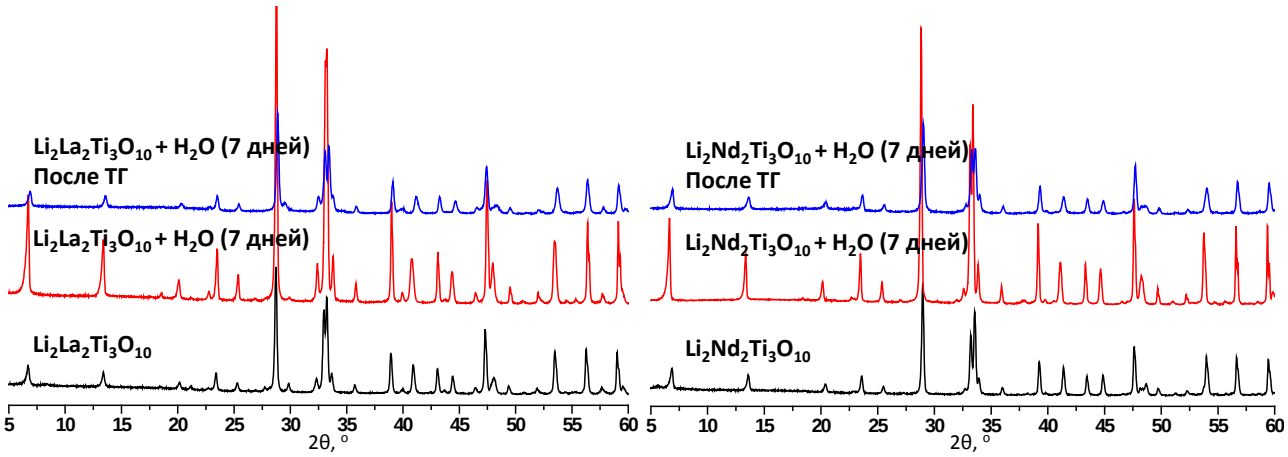


Рисунок 51. Результаты РФА $Li_2La_2Ti_3O_{10} + H_2O$ и $Li_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$ до и после ТГА

На кривой ТГ выдержанных в воде соединений присутствует только один участок потери массы при довольно высоких температурах (400-600 ^oC). При этом результаты рентгенофазового анализа показывают лишь незначительное изменение дифракционной картины образцов, обусловленное небольшим возрастанием параметра решетки *c*. Применительно к рассматриваемым слоистым соединениям это можно объяснить протеканием протонирования, сопровождающегося изменением структуры межслоевого пространства, приводящего к увеличению его ширины.

Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных после нагрева до температуры разложения при 600 ^oC показывают, что полученные дифрактограммы аналогичны исходным (до взаимодействия с водой). Данный факт позволяет говорить о недостаточной чувствительности метода к идентификации структурных изменений соединений, содержащих такие небольшие по размеру катионы как Li^+ и H^+. Сдвиг пиков при взаимодействии с водой в сторону малых углов объясняется тем, что протоны, замещающие часть катионов лития, занимают в межслоевом пространстве позиции над аксиальными кислородами, что приводит к небольшому расширению этого слоя. Рассчитанный по результатам ТГ состав литиевых соединений дает максимальную степень замещения 0,34 на формульную единицу (Рисунок 52).

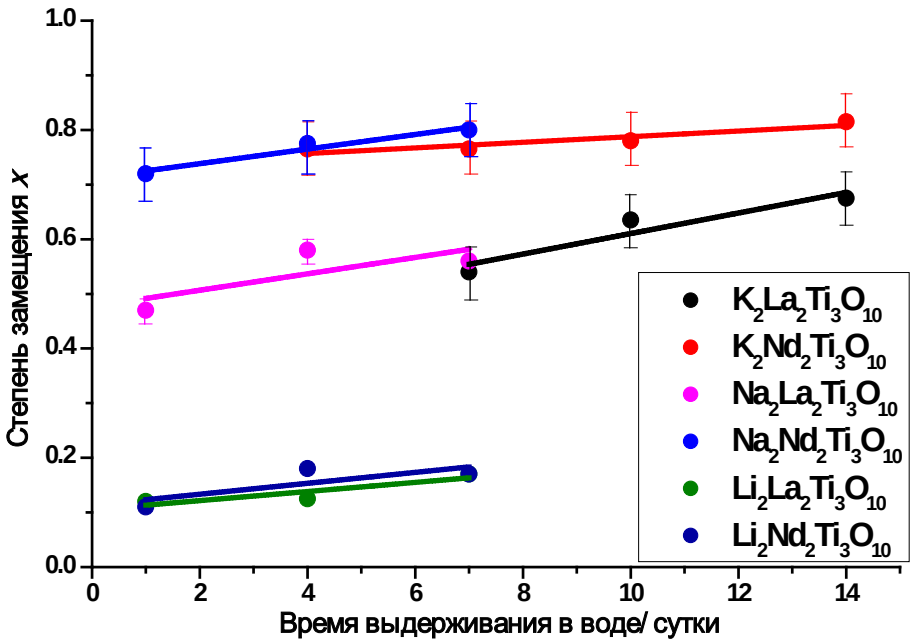


Рисунок 52. Зависимость степени замещения от времени выдерживания для всех полученных образцов

Существенной разницы в поведении Li-содержащих лантановых и неодимовых образцов не наблюдается. Вне зависимости от катиона лантаноида степень замещения катионов щелочного металла на протоны растет с увеличением времени выдерживания в воде.

Противоположная ситуация реализуется в случае натриевых соединений $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ и $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$. Интерпретация данных термогравиметрии и рентгенофазового анализа позволяет заключить, что основным процессом при взаимодействии с водой является протонирование межслоевого пространства, с замещением более половины катионов натрия на протоны. Наблюдаемая при этом незначительная массопотеря при нагреве полученных образцов до 100 ^{o}C, в соответствии с результатами терморентгенодифракционного исследования относится к выделению сорбированной воды. В отличие от лантанового аналога, для неодимовых образцов второй участок массопотери имеет сложный характер с двумя максимумами на кривой ДТГ. Сопоставление данного факта с результатами терморентгена позволяет предположить, что разложение протонированной формы происходит в две стадии. Об этом свидетельствует незначительное изменение параметров решетки в сторону уменьшения ширины межслоевого пространства и исчезновение ряда рефлексов. Этим, по-видимому, может быть объяснена наблюдаемая тенденция для Nd-содержащих

титанатов к большим значениям массопотери при дегидратации по сравнению с La-содержащим аналогом.

Для $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ характерно более быстрое протекание ионного обмена, чем для $Na_2La_2Ti_3O_{10}$. Это может быть объяснено большей подвижностью ионов натрия в межслоевом пространстве, вследствие большего искажения титан-кислородных октаэдров меньшим катионом Nd^{3+}, по сравнению с La^{3+} (Рисунок 52).

В случае калиевых образцов $K_2La_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ процесс взаимодействия с водой имеет сложный характер. Анализируя данные ТГА и РФА для образцов, полученных при выдерживании в течение различного времени можно заключить, что на начальном этапе наблюдается только процесс интеркаляции в межслоевое пространство, в результате чего образуется описанная в литературе фаза $K_2Ln_2Ti_3O_{10}{\cdot}yH_2O$ (α), имеющая пространственную группу P4/mmm вследствие сдвига перовскитных слоев параллельно друг другу. В дальнейшем полученная фаза подвергается процессу протонирования, в результате чего образуется интеркалированная частично замещенная фаза $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}{\cdot}yH_2O$ (β) индексируемая в группе C222, с большей степенью замещения катионов калия на протоны и меньшей шириной межслоевого пространства. Относящиеся к ней рефлексы фиксируются на дифрактограммах полученных уже через сутки выдерживания образцов (как для лантана, так и для неодима, хотя для последнего процесс протонирования протекает быстрее).

С увеличением времени выдерживания рефлексы, относящиеся к фазе со структурой гидратированного соединения $K_2Ln_2Ti_3O_{10}{\cdot}yH_2O$ (α), исчезают, а полученные образцы представляют из себя смесь двух фаз – $K_2Ln_2Ti_3O_{10}{\cdot}yH_2O$ (α) и гидратированной протонированной $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}{\cdot}yH_2O$ (β). Смесь этих двух фаз фиксируется на дифрактограммах всех образцов при различных временах выдерживания воде, при этом наблюдается преобладание фазы β и постепенное превращение фазы α в фазу β.

Так, в случае $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, уже через 4 дня выдерживания рефлексы фазы α практически отсутствуют, и в дальнейшем соотношение рефлексов двух фаз практически не меняется. В то же время для лантановых образцов постепенное уменьшение интенсивности рефлексов фазы α наблюдается вплоть до 10 и 14 дней выдерживания в воде. Как и в случае натриевых образцов, данный факт объясняется позиции различного ионного радиуса катионов La^{3+} и Nd^{3+}.

Для калиевых соединений наблюдается существенное различие протекания процесса интеркаляции воды (Рисунок 53).

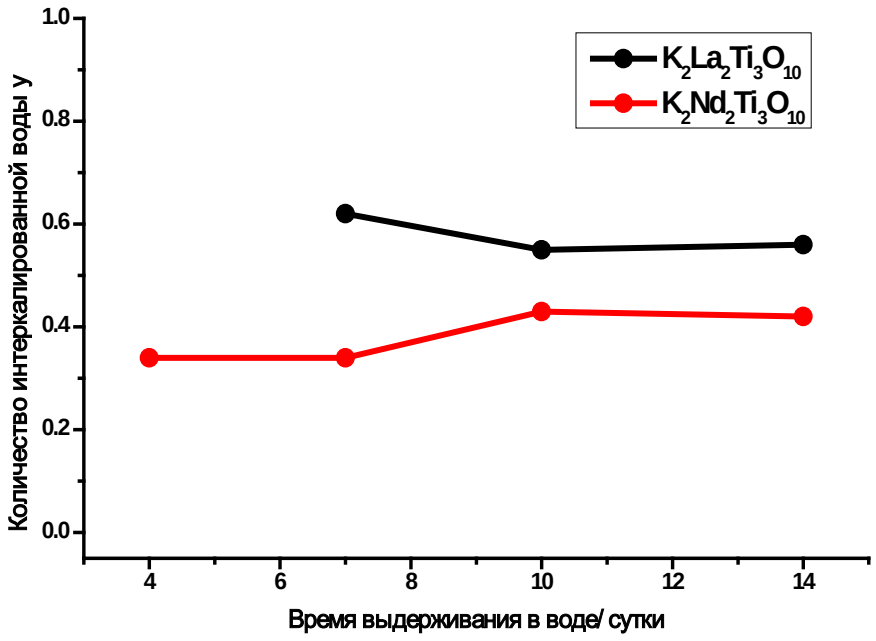


Рисунок 53. Зависимость количества интеркалированной воды от времени выдерживания для образцов $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$

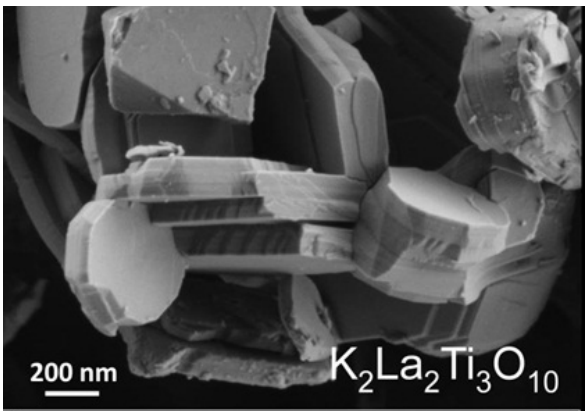
Так, для $K_2La_2Ti_3O_{10}$ количество интеркалированной воды уменьшается со временем, достигая постоянного значения, что объясняется возрастанием степени протекания ионного обмена со временем и достижением максимального насыщения межслоевого пространства водой.

$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, противоположно лантановому соединению, претерпевает 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.

Различие в количественном отношении интеркалированной воды на формульную единицу соединения для $K_2La_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ объясняется более сильно выраженными ионнообменными свойствами неодимового соединения за счет большей его подвижности в межслоевом пространстве и меньшим размером по сравнению с катионом лантана.

Результаты сканирующей электронной микроскопии на примере $K_2La_2Ti_3O_{10}$ показали, что взаимодействие образца с водой не приводит к изменению морфологии

поверхности (Рисунок 54). Следовательно, реакции ионного обмена и интеркаляции протекают без разрушения слоистой структуры.



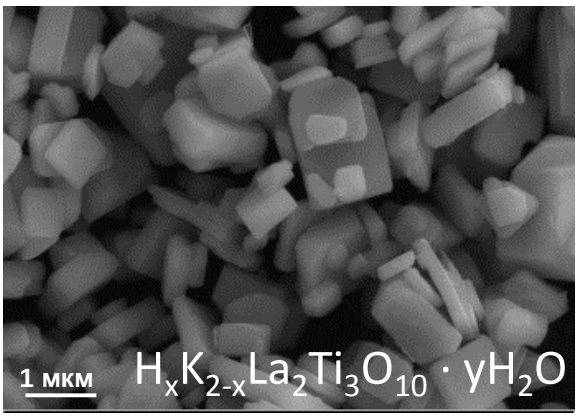


Рисунок 54. Микрофотографии исходного $K_2La_2Ti_3O_{10}$ и протонированного интеркалированного оксида $H_xK_{2-x}La_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$

4.3. Исследование устойчивых фаз $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, полученных при непрерывном промывании водой

Получение устойчивых фаз при взаимодействии $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой контролировалось методом рентгенофазового анализа путем отбора проб при промывании образца водой. Полученные протонированные интеркалированные соединения вида $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ исследовались методами термического анализа. Согласно данным термогравиметрии определялся их состав и изучалась устойчивость во влажной атмосфере. Результаты исследования представлены в этой главе.

4.3.1. Анализ фазового состава

Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированный $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ является однофазным и не содержит примесных пиков (Рисунок 55). Образование частично замещенных интеркалированных соединений вида $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, как уже отмечалось ранее проходит через формирование промежуточной гидратированной фазы $K_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot y\,H_2O$, описанной в литературе [16].

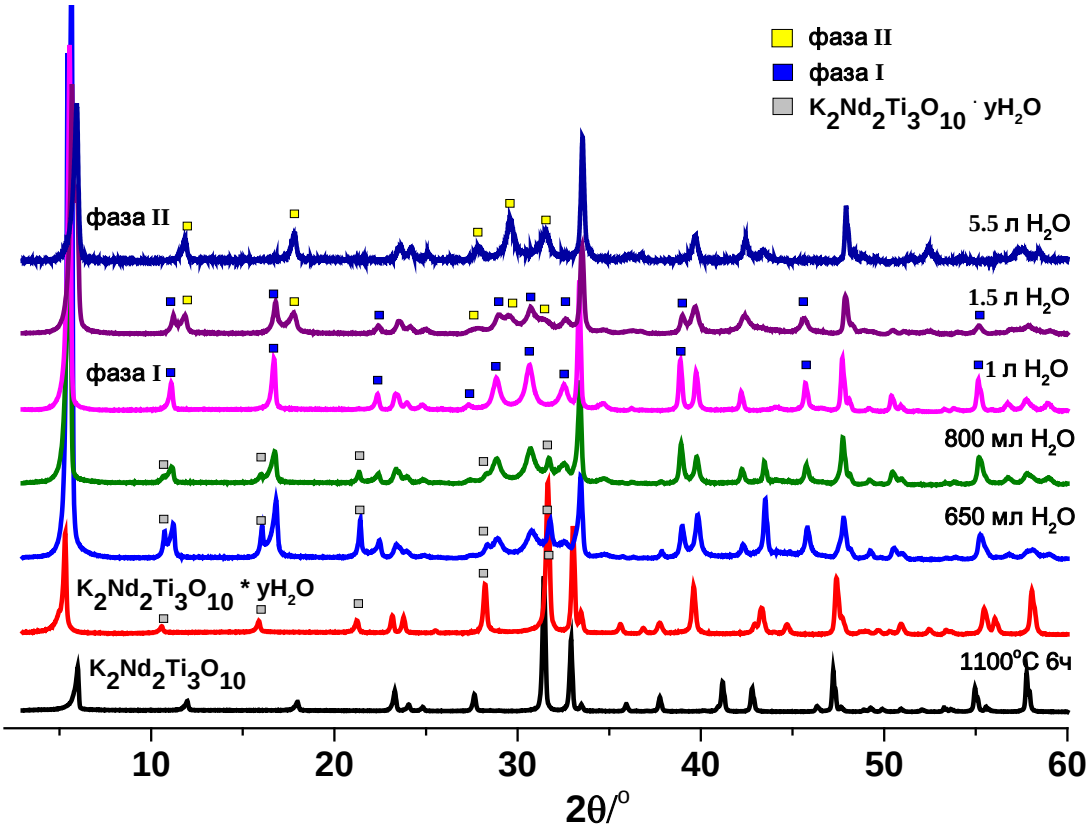


Рисунок 55. Рентгенофазовый анализ $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, $K_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot y\ H_2O$ и фазы №1 и фазы №2, полученных при промывании водой

Установлено, что взаимодействие $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой при непрерывном промывании вещества и смещении равновесия в сторону продуктов реакции приводит к образованию двух метастабильных фаз – Фазы I и Фазы II. При этом наблюдается переход из Фазы I в Фазу II, характеризующийся исчезновением рефлексов, характеристичных для Фазы I и возникновением новых рефлексов Фазы II, при непрекращающемся промывании вещества водой. Дальнейшее промывание водой второй фазы не привело к изменениям дифракционной картины, что позволяет утверждать, что Фаза II является стабильной в условиях эксперимента.

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) с понижением симметрии структуры с тетрагональной (I4/mmm для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$) до орторомбической (предположительно C222) (Таблица 22) с переходом через промежуточную фазу $K_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot y\ H_2O$ (P4/mmm).

Таблица 22. Структурные параметры $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, Фазы I и Фазы II, полученных при промывании водой

Образец	c, Å	Группа симметрии
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	29.57	I4/mmm
Фаза I	31.86	C222
Фаза II	29.81	C222
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанный в воде (14 суток) $H_{1,63}K_{0,37}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,42\ H_2O$	31.72	C222

Параметр решетки *c* для Фазы I и соединения $H_{1,63}K_{0,37}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,42\ H_2O$, полученной после промывания водой в течение 14 суток, имеет близкое значение, что говорит об одинаковом протекании процессов интеркаляции и ионного обмена при взаимодействии $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой.

Дальнейшее промывание Фазы I приводит к образованию двухфазной системы, которая в конечном итоге переходит в Фазу II, характеризующуюся сужением межслоевого пространства за счет уменьшения параметра решетки *c*. Предполагается, что при переходе к Фазе II роль ионного обмена возрастает, и в результате образуется устойчивая частично замещенная интеркалированная фаза с максимальной степенью замещения.

4.3.2. Термическая устойчивость полученных соединений

С целью установления процессов, протекающих при взаимодействии с водой и их температурных интервалов, проводился термогравиметрический анализ. Результаты рентгенофазового анализа согласуются с данными термогравиметрии (Рисунок 56).

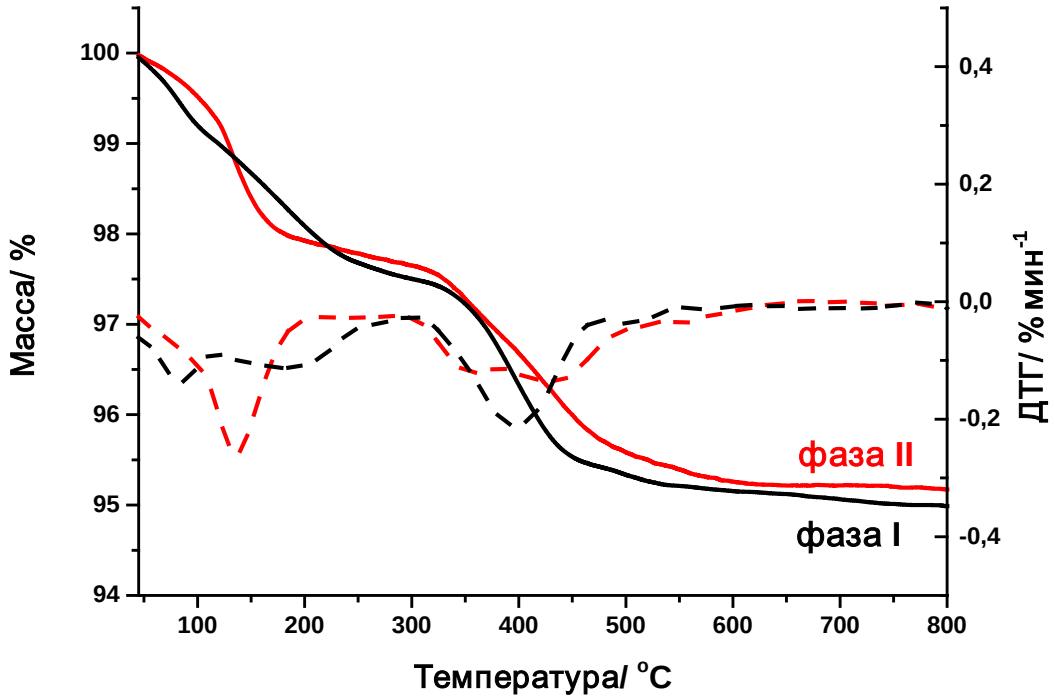


Рисунок 56. ТГ и ДТГ кривые Фазы I и Фазы II, полученных при промывании водой

Кривые ТГ и ДТГ описывают сложный характер потери массы. Так, для первой фазы можно выделить три основных участка потери массы, соответствующие десорбции (45-115 °С), деинтеркаляции (115-270 °С) и разложению соединения в несколько стадий (суммарная потеря массы в температурном интервале 300-600 °С). Вторая фаза характеризуется наличием небольшой потери массы в интервале температур 45-105 °С, отвечающей десорбции воды с поверхности, деинтеркаляцией в интервале температур 105-210 °С и разложением вещества в несколько этапов при 280-600 °С. Кривая потери массы и температурные интервалы процессов десорбции и деинтеркаляции для первой и второй фаз различны, что согласуется с данными рентгенофазового анализа и указывает на структурные различия исследуемых фаз (Таблица 23).

Таблица 23. Температурные интервалы и % потери массы для Фазы I и Фазы II

Образец	I участок потери массы, °С	Потеря массы на I участке, %	II участок потери массы, °С	Потеря массы на II участке, %	III участок потери массы, °С	Потеря массы на III участке, %
Фаза I	45-115	0,74	115-270	1,76	300-600	2,36
Фаза II	45-105	0,21	105-210	1,78	280-600	2,79

4.3.3. Анализ фазового состава при высоких температурах

С целью определения фазового состава соединений $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, полученных в результате промывания 1 и 5,5 литрами воды, также был проведен терморентгенофазовый анализ для характеристических температур, определенных по данным термогравиметрии.

Дифракционная картина Фазы I идентична дифрактограмме соединения $K_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$ (14 суток) (Рисунок 57).

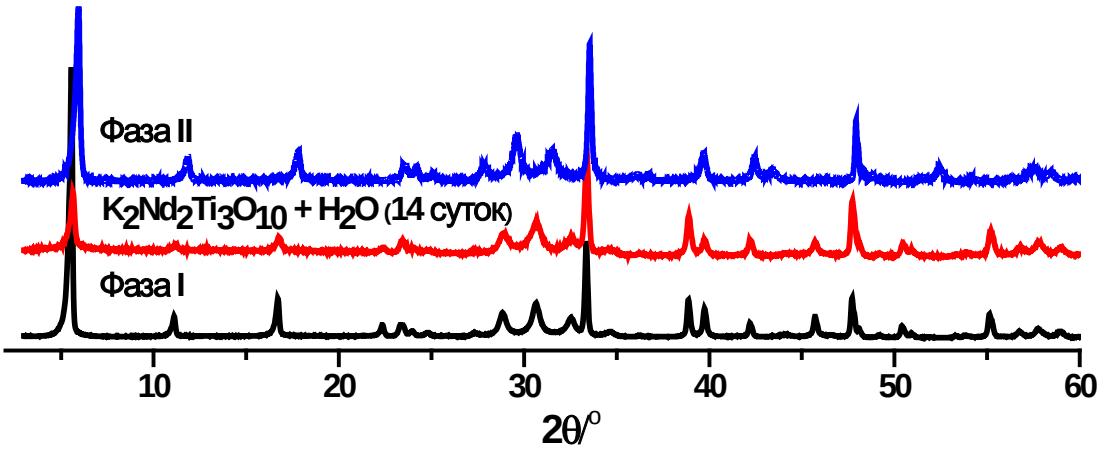


Рисунок 57. Рентгенограммы Фазы I, $K_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$ (14 суток) и Фазы II

Исходя из этого, поведение Фазы I при высоких температурах идентично описанному выше для $K_2Nd_2Ti_3O_{10} + H_2O$ (14 суток): на первом участке потери массы характерно выделение сорбированной воды с поверхности оксида, о чем свидетельствует отсутствие изменений дифрактограммы до 105 °C. Дальнейший нагрев приводит к сдвигу пиков с индексом *(00l)* в сторону больших углов, что говорит о выделении воды из межслоевого пространства с образованием частично-замещенного соединения. Нагревание в диапазоне температур 300 – 450 °C приводит к разложению протонированной формы с образованием фаз $Nd_2Ti_2O_7$, $Nd_2Ti_3O_9$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$.

Согласно рентгенофазовому анализу (Рисунок 57) дифракционная картина Фазы II отличается от дифрактограммы Фазы I сдвигом пиков с индексом *hkl (00l)* в сторону больших углов, что объясняется увеличением степени замещения катионов калия на протоны. Таким образом, как предполагается, поведение образца при высоких температурах, характеризующих третий участок потери массы, и его дифрактограмма будут схожим с Фазой II. Значительный интерес представляют первые два участка

потери массы, поэтому рентгенофазовый анализ был проведен в диапазоне температур 25 – 230 °С (Рисунок 58).

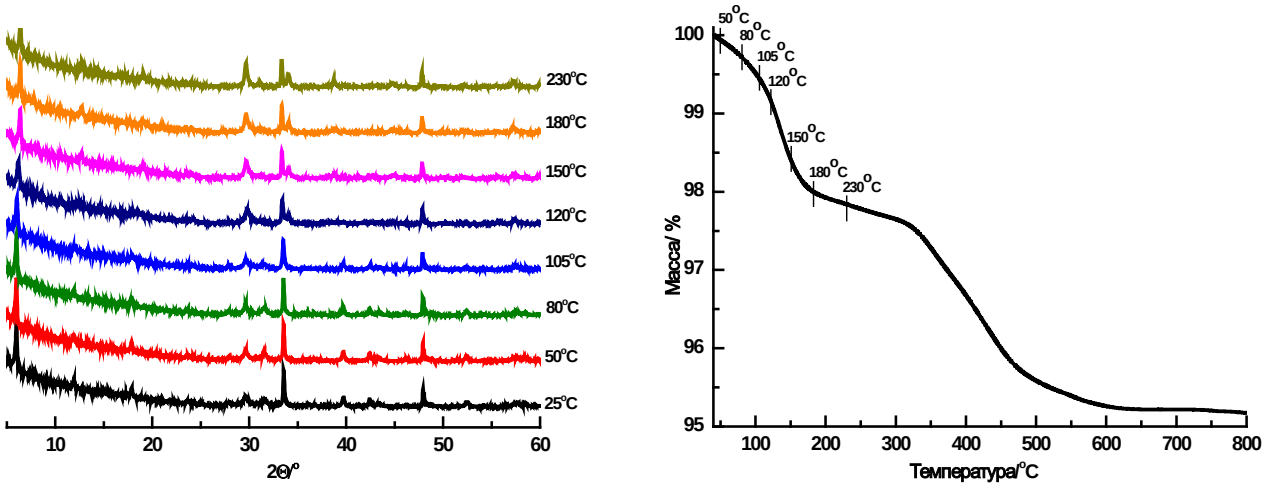


Рисунок 58. Терморентгенограммы и ТГ кривая Фазы 2

Согласно полученным данным дифракционная картина Фазы II в температурном интервале 25 - 105 °С не меняется, что говорит о десорбции воды с поверхности образца. Дальнейший нагрев до 230 °С приводит к искажению дифрактограммы со сдвигом пиков с индексом *hkl (00l)* в сторону больших углов, что свидетельствует о сужении межслоевого пространства за счет процесса деинтеркаляции.

4.3.4. **Анализ газовой фазы при нагревании образцов**

Анализ газовой фазы при нагревании образца до высоких температур показал выделение воды на всех участках потери массы для Фазы I и Фазы II (M/Z = 18) (Рисунок 59).

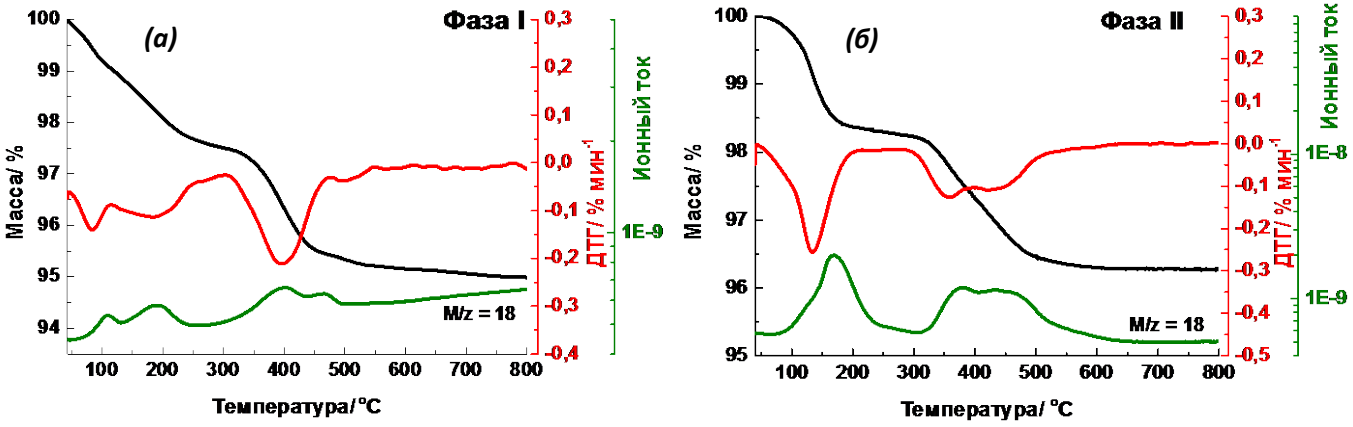


Рисунок 59. ТГ и ДТГ кривые с масс-спектром Фазы I (а) и Фазы II (б)

Согласно данным СТА Фаза I характеризуется трем участками потери массы, ответственными за десорбцию (45-115 °С), деинтеркаляцию (115-270 °С) и разложение протонированной формы в несколько стадий (общий температурный интервал разложения - 300-600 °С). Для Фазы II потеря массы за счет десорбции при температуре (45-105 °С) меньше, чем для Фазы I, что объясняется снятием диффузионных ограничений и более быстрым протеканием интеркаляции и ионного обмена. Деинтеркаляция молекул воды из межслоевого пространства происходит быстрее (105-210 °С) вследствие быстрого выделения сорбированной воды, а разложение протонированной формы происходит в том же температурном интервале, как и для Фазы I (280-600 °С).

4.3.5. **Расчет состава полученных устойчивых фаз**

Состав полученных соединений рассчитывался на основе данных термогравиметрии. Как уже отмечалось выше, термогравиметрическая кривая имеет сложный вид, поэтому участки потери массы разделялись при анализе ДТГ кривой с использованием программного обеспечения “NETZSCH Peak Separation 3” (Рисунок 60).

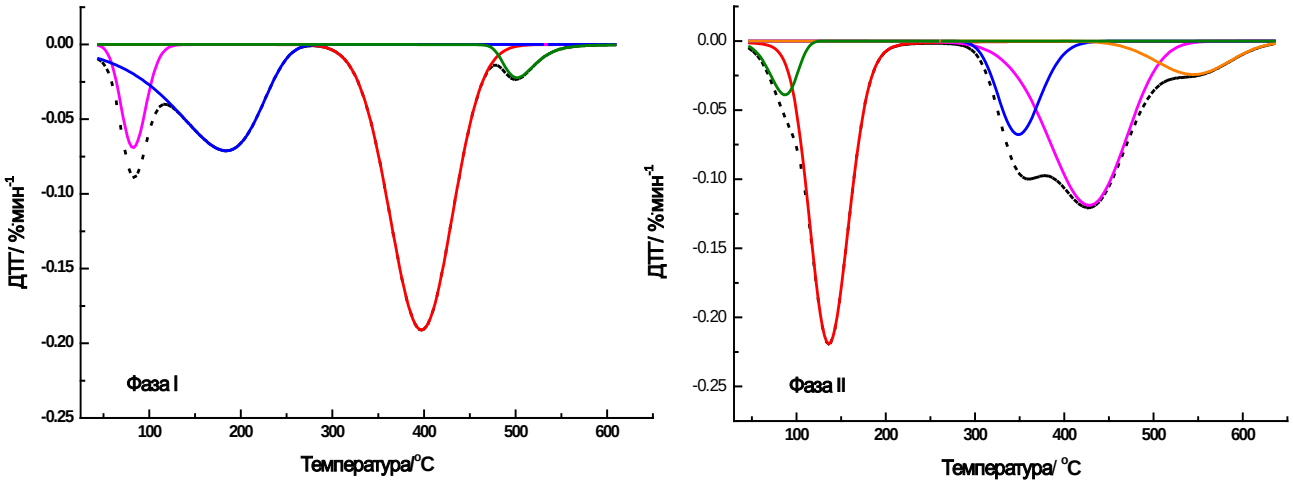


Рисунок 60. Разделение пиков ДТГ кривой для Фазы I и Фазы II

Состав полученных соединений представлен в таблице 24.

Таблица 24. Состав Фазы I и Фазы II, рассчитанный по данным термогравиметрии

Образец	Состав
Фаза I	$H_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}61\ H_2O$
Фаза II	$H_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}60\ H_2O$

Полученные данные свидетельствуют о том, что количество интеркалированной воды для Фазы I и Фазы II очень близко, что говорит о насыщении межслоевого пространства водой уже при промывании соединения 1 л воды. Дальнейшее смещение равновесия приводит только к увеличению степени замещения катионов калия на протоны, в результате чего образуется новая устойчивая фаза.

Степень замещения катионов калия на протоны Фазы I ($H_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}61\ H_2O$) и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного в воде в течение 14 суток ($H_{1,63}K_{0,37}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}42\ H_2O$) практически одинакова и находится в пределах погрешности ($\Delta x = x \pm 0.05\text{-}0.1$, $\delta = 3\text{-}6\%$), что свидетельствует об одинаковой скорости ионного обмена. Однако количество интеркалированной воды в межслоевом пространстве для первой фазы больше по сравнению с образцом, выдержанном в воде 14 суток, вследствие сдвига равновесия в сторону продуктов реакции при непрерывном промывании образца водой, в результате чего интеркаляция протекает активнее, чем в условиях установления динамического равновесия при выдерживании образца в водной среде.

Следует отметить, что при дальнейшем промывании первой фазы количество интеркалированной воды не меняется: по-видимому, она заполняет все вакансии межслоевого пространства; но продолжается замещение катионов калия на протоны, в результате чего происходит перестройка структуры и образуется Фаза II. Полученные данные согласуются с рентгенофазовым анализом, и Фаза II, в отличие от Фазы I, характеризуется меньшим расстоянием между перовскитными слоями за счет большей степени замещения катионов калия на протоны.

4.3.6. Определение тепловых эффектов дегидратации

Определение теплоты десорбции и деинтеркаляции для двух устойчивых фаз $H_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}61\ H_2O$ и $H_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}60\ H_2O$, полученных в условиях непрерывного промывания водой, проводилось с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (Рисунок 61).

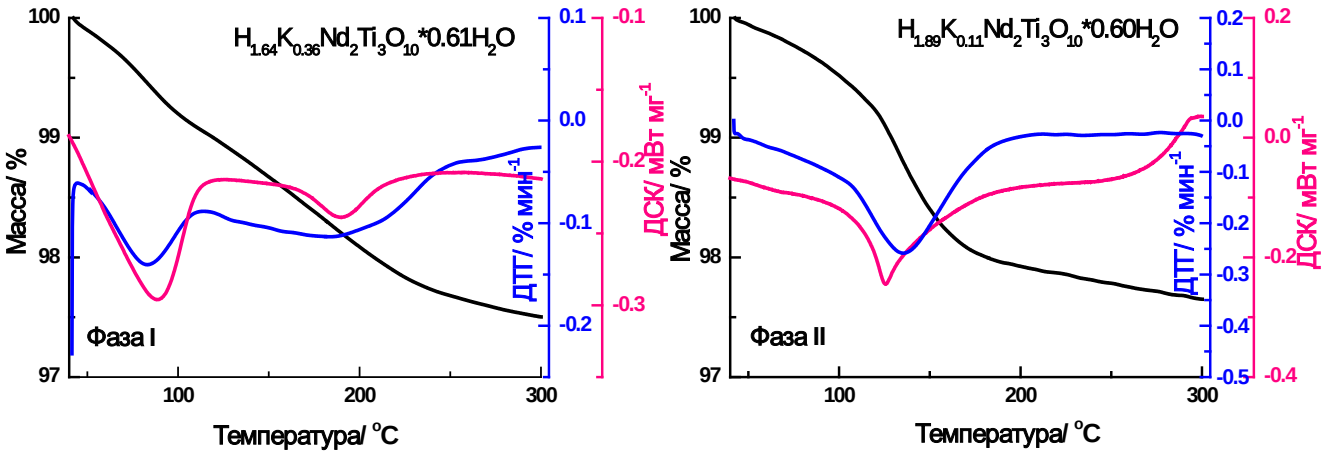


Рисунок 61. ТГ, ДТГ и ДСК $H_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}61\ H_2O$ и $H_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}60\ H_2O$

Тепловые эффекты десорбции и деинтеркаляции на ДСК кривой перекрываются. Расчет теплот проводился путем разделения пиков с использованием программного обеспечения «NETZSCH Peak Separation 3» в расчете на количество выделившейся воды на заданном температурном интервале.

Значения интегралов разделенных пиков представлены в таблице 25. Погрешность определения тепловых эффектов десорбции и деинтеркаляции в случай Фазы I составила 11%, а относительная погрешность для Фазы II составила 15%.

Таблица 25. Энтальпии десорбции и деинтеркаляции устойчивых фаз $H_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}61\ H_2O$ и $H_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}60\ H_2O$

	Состав образца	ΔH десорбции, кДж/моль H_2O	ΔH деинтеркадяции, кДж/моль H_2O
Фаза I	$H_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}61\ H_2O$	78 ± 8	15 ± 2
Фаза II	$H_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}60\ H_2O$	28 ± 4	31 ± 5

Значения энтальпий процессов десорбции и деинтеркаляции, характеризующие связывание воды на поверхности и в межслоевом пространстве (Таблица 25), 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.

4.3.7. Результаты исследования устойчивости полученных фаз 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 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.

Так, согласно полученной изотерме сорбции для $H_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}61\ H_2O$ прирост массы на участке 0-95% наблюдается только от 80% и преимущественно связан с сорбцией воды за счет образующегося в ходе ионного обмена незначительного количества КОН на поверхности (Рисунок 62).

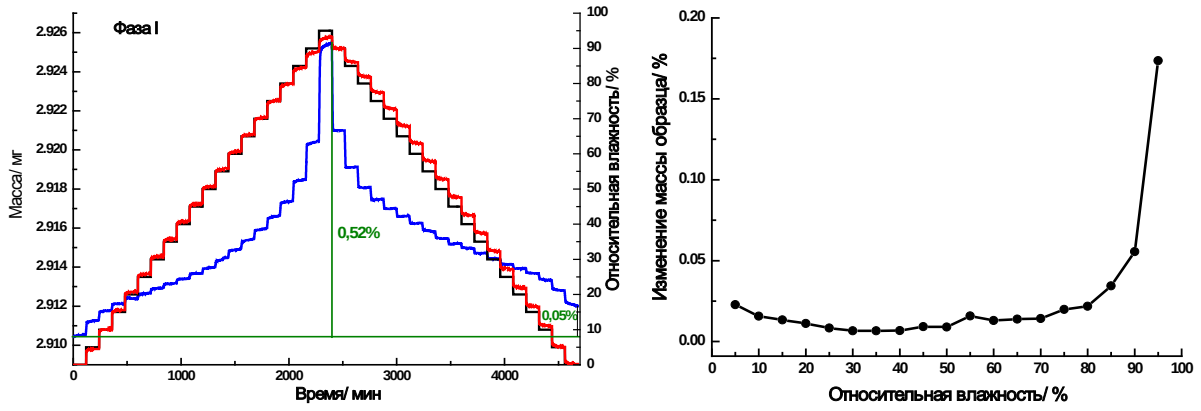


Рисунок 62. Динамический сорбционный анализ (а) и изотерма сорбции (б) для $H_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}61\ H_2O$

Сорбционный анализ для фазы $H_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}60\ H_2O$ показал схожее поведение: прирост массы наблюдается от 80%, что также объясняется сорбцией воды КОН, образующегося на поверхности в результате протекания ионного обмена (необратимый прирост массы = 0,01%) (Рисунок 63).

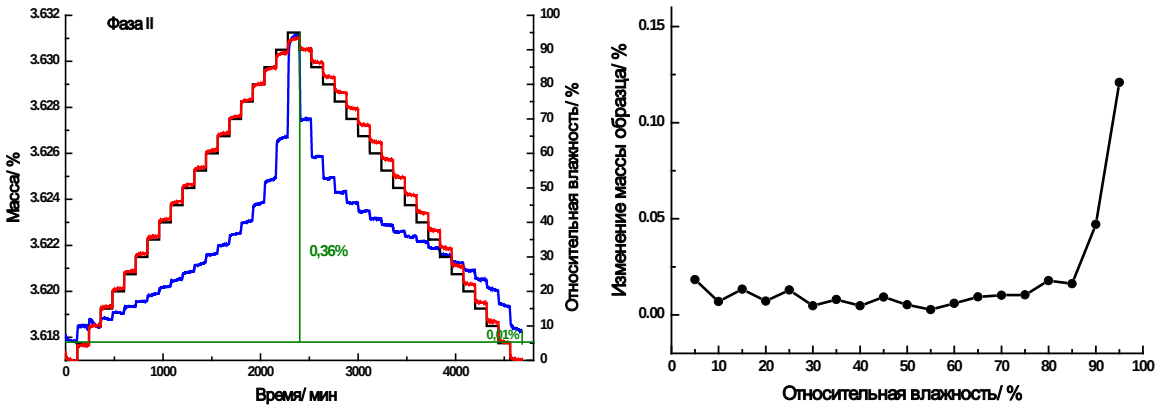


Рисунок 63. Динамический сорбционный анализ (а) и изотерма сорбции (б) для $H_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}60\ H_2O$

Таким образом, результаты динамического сорбционного анализа позволяют сделать вывод об устойчивости частично замещенных интеркалированных фаз в условиях их эксплуатации во влажной атмосфере.

4.4. Исследование взаимодействия $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с влажной атмосферой

Слоистый перовскитоподобный титанат $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ был выбран в качестве объекта исследования во влажной атмосфере как наиболее интересный с точки зрения протекания процессов при контакте с водой, рассмотренных ранее, и наиболее эффективный фотокатализатор в ряду $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd) [105].

В данной главе обсуждаются устойчивость оксида во влажной атмосфере, детальное рассмотрение процессов, протекающих при взаимодействии с влагой воздуха, и определение термодинамических характеристик процессов.

4.4.1. Результаты исследования поведения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере (RH = 100%)

С целью определения устойчивости $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере был проведен эксперимент по выдерживанию его в закрытой системе с влажностью 100% в течение суток с последующей сушкой образца над CaO.

4.4.1.1 Анализ фазового состава

Рентгенофазовый анализ показал превращение исходного вещества в новую фазу со сдвигом пиков в малоугловую область, что свидетельствует об увеличении параметра решетки *c* и интеркаляции воды в межслоевое пространство (Рисунок 64).

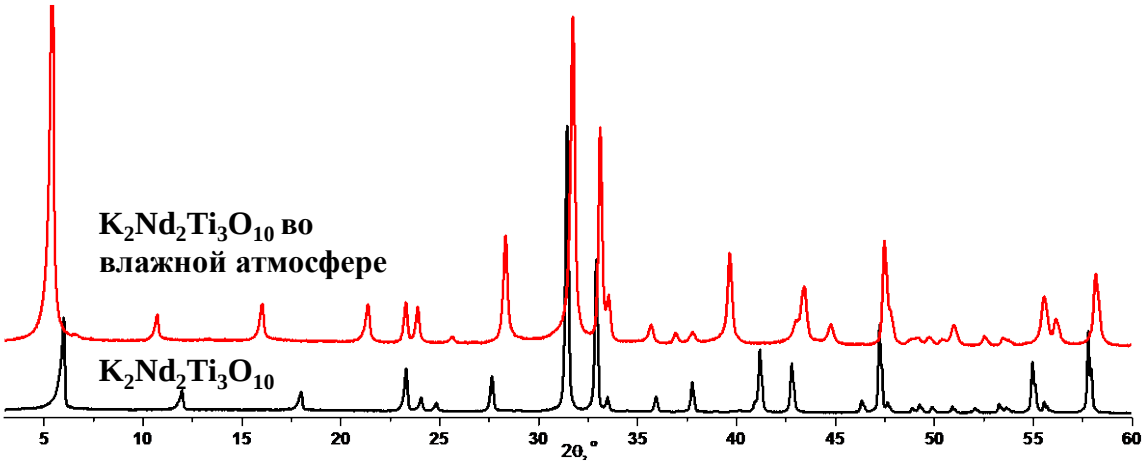


Рисунок 64. РФА $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ до и после выдерживания во влажной атмосфере

При этом согласно литературным данным наблюдается изменение пространственной группы соединения с I4/mmm на P4/mmm [16].

Рассчитанные структурные параметры представлены в таблице 26.

Таблица 26. Структурные параметры исходного $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ и образца, выдержанного во влажной атмосфере (1 сутки, 100% ОВ)

Образец	*c*, Å	*a* = *b*, Å
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	29,62	3,85
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере в течение суток (ОВ = 100%)	32,99	3,83

Погрешность расчета параметра решетки, определяемая «сдвигом нуля» дифрактограммы и количеством характеристических пиков, используемых для расчета, для параметра *c* составила 0,3% (абсолютная - ±0,1Å), а для параметров *a* и *b* – 0,8%, а абсолютная - ±0,03Å.

Согласно литературным данным для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ известно только о протекании процесса интеркаляции воды в межслоевое пространство [29], однако при контакте с влажной атмосферой возможен ионный обмен катионов калия на протоны влаги воздуха.

4.4.1.2 Результаты исследования морфологии поверхности

Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показали, что воздействие влажной атмосферы на $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ не приводит к изменению морфологии поверхности образца (Рисунок 65). Слоистая структура, состоящая из пластинчатых частиц, сохраняется для продукта выдерживания $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при 100% относительной влажности в течение суток.

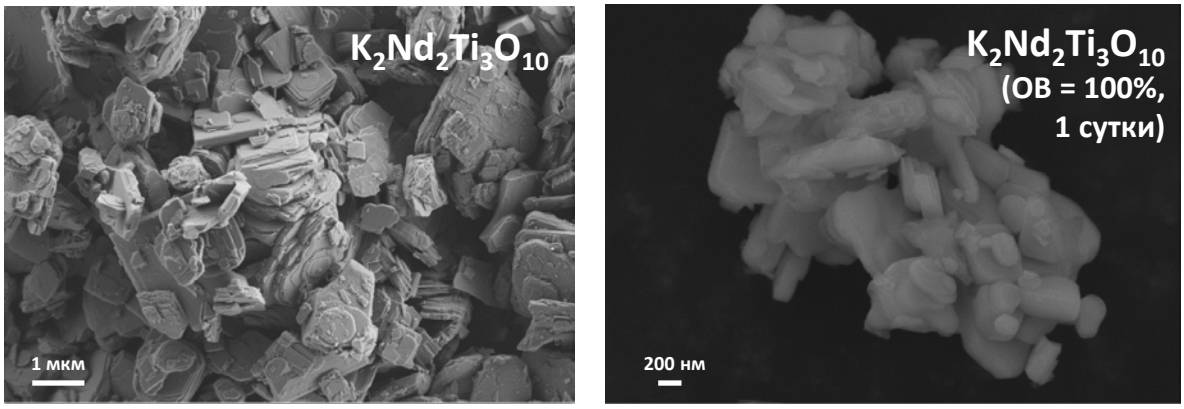


Рисунок 65. Микрофотографии исходного $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после выдерживания во влажной атмосфере (ОВ = 100%, 1 сутки)

4.4.1.3 Термическая устойчивость соединений с анализом выделяющихся газов

По данным термогравиметрического анализа образца $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного сутки во влажной атмосфере, характерны два основных участка потери массы – первый из них наблюдается при низких температурах (40-210 °С), второй – от 210 до 400 °С. На всех участках потери массы согласно данным масс-спектрометрии выделяется воды (M/Z = 18) (Рисунок 66).

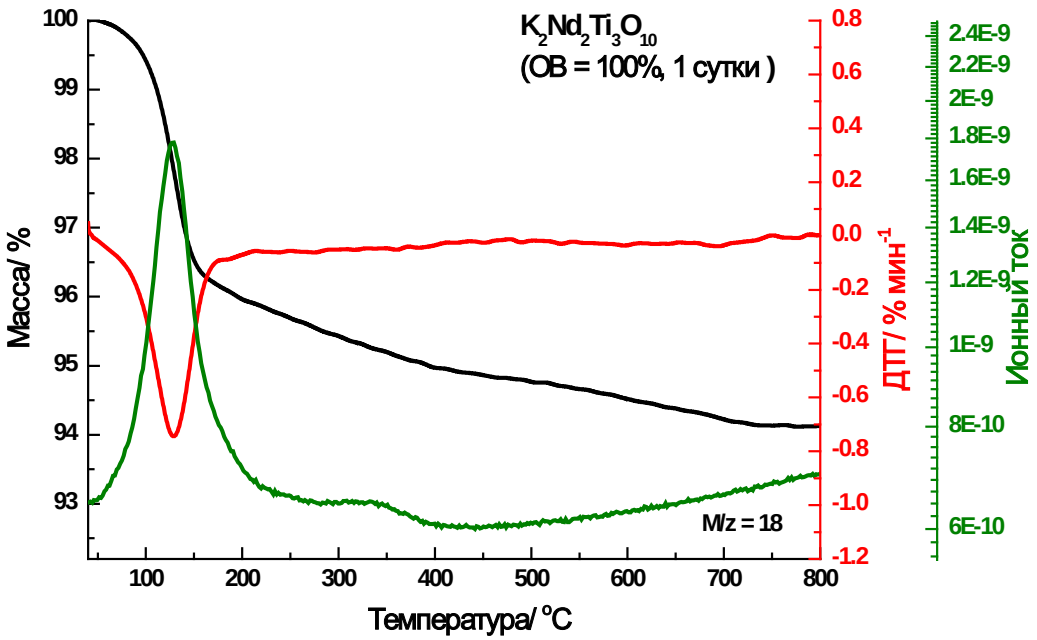


Рисунок 66. СТА с анализом газовой фазы $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после выдерживания во влажной атмосфере (ОВ = 100%)

Пик ДТГ кривой при низких температурах ассиметричен, что связано с выделением незначительного количества сорбированной воды с поверхности оксида 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. Потеря массы на участке 210-400 ^{o}С примерно в три раза меньше по сравнению с потерей массы, отвечающей выделению сорбированной и интеркалированной воды, что говорит о протекании ионного обмена в небольшой степени при контакте $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с влажной атмосферой. Степень замещения значительно меньше, чем для образцов, выдерживаемых в воде, что объясняется другим механизмом протекания процесса.

При контакте с влагой воздуха процесс интеркаляции ограничен диффузией воды к поверхности образца в отличие от водного раствора, где процесс интеркаляции 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 продолжает активно сорбировать воду с образованием КОН на поверхности оксида, который препятствует дальнейшей диффузии воды к поверхности и лимитирует дальнейшее протекание ионного обмена. В связи с этим, степень замещения катионов калия на протоны невелика.

Помимо воды масс-спектрометрический анализ показал выделение CO_2 при температурах от 90 до 550 ^{o}C (Рисунок 67).

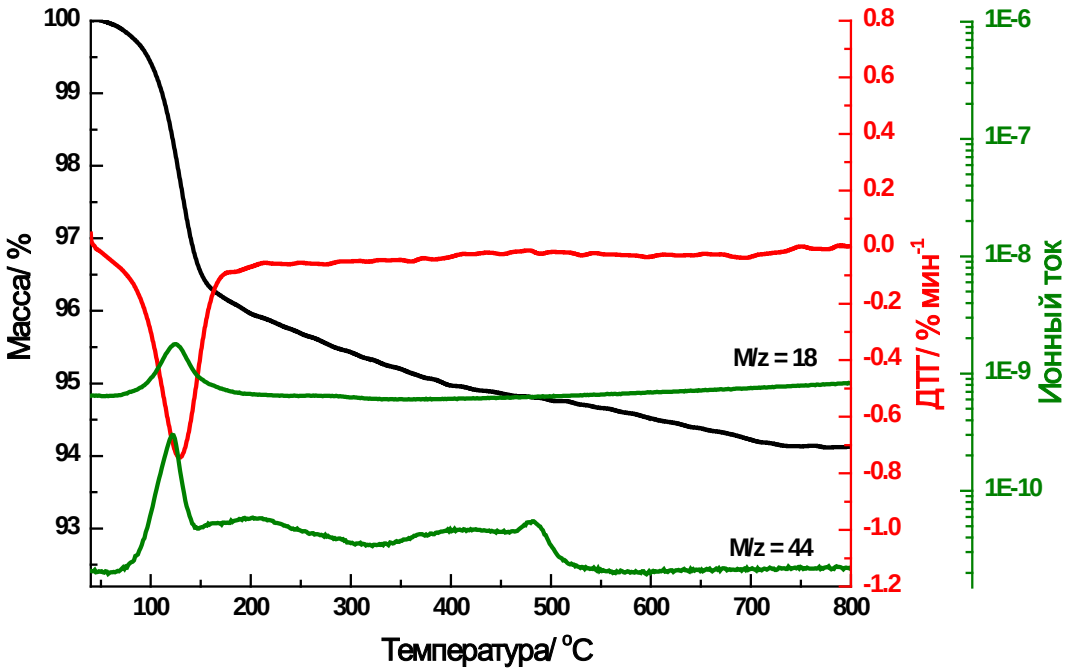


Рисунок 67. Результаты масс-спектрометрии при нагревании образца $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного при 100% ОВ в течение суток

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 в результате взаимодействия CO_2 из воздуха вследствие контакта образца с воздухом во время сушки.

4.4.1.4 Определение фазового состава при нагревании образца

Для определения фазового состава на каждом участке потери массы был проведен терморентгенофазовый анализ (Рисунок 68).

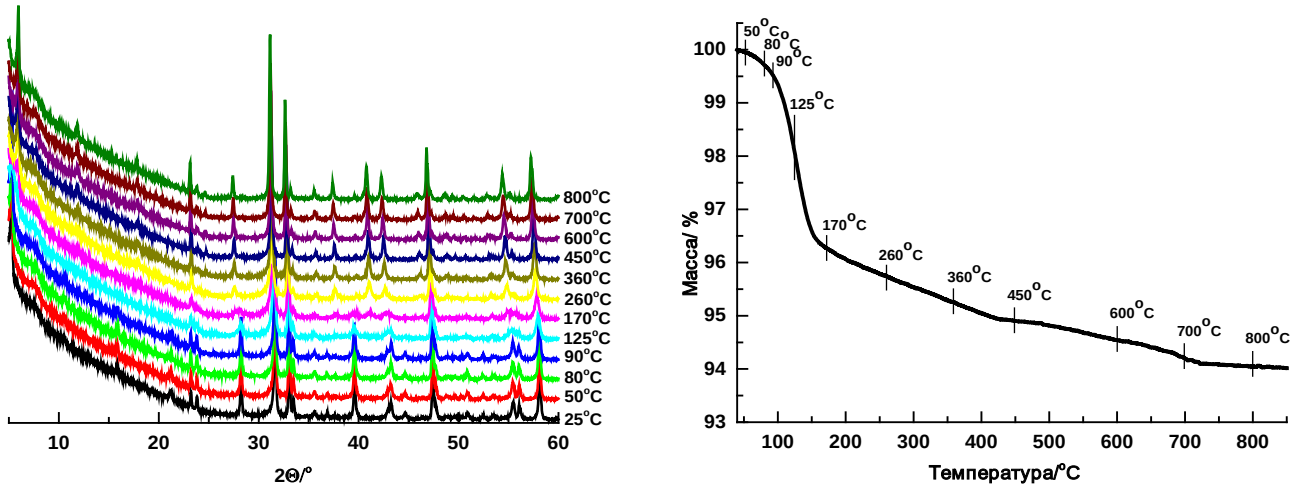


Рисунок 68. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного во влажной атмосфере в течение суток

Результаты показали, что дифракционная картина не меняется до 125 °C, что подтверждает десорбцию воды с поверхности оксида. После дальнейшего нагревания в интервале температур 125-260 °C пики смещаются в сторону больших углов вследствие деинтеркаляции воды из межслоевого пространства. Дальнейшее нагревание до 450 °C и выше не приводит к значительному изменению дифрактограммы вследствие малой степени замещения катионов калия на протоны. В связи с этим, дифрактограмма, характерная для частично-замещенной фазы, полученной при контакте с водой, не характерна для соединений, полученных при взаимодействии с влажной атмосферой, что объясняется различием пространственной группы для этих фаз вследствие малой степени протекания ионного обмена при взаимодействии образца с влажной атмосферой и малой чувствительностью метода к идентификации небольших по размеру протонов.

4.4.1.5 Анализ химического состава $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, полученного при контакте с влажной атмосферой (ОВ = 100%) в течение суток

По данным термогравиметрического анализа можно рассчитать состав полученного соединения после взаимодействия с влажной атмосферой. Как ранее отмечалось, пик ДТГ кривой при температуре 40-260 °C ассиметричен, что говорит о наличии двух процессов – десорбции и деинтеркаляции. Разделение пика проводилось с использованием программного обеспечения «NETZSCH Peak Separation 3» (Рисунок 69).

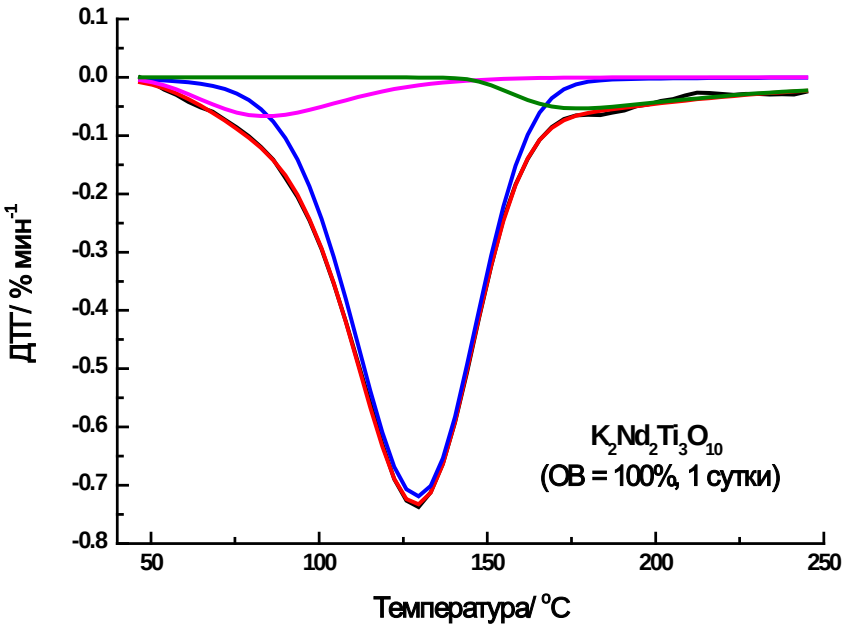


Рисунок 69. Разделение перекрывающихся пиков $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного во влажной атмосфере в течение суток

Таким образом, состав $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного во влажной атмосфере в течение суток соответствует формуле $H_{0,94}K_{1,06}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 1,10\ H_2O$.

4.4.2. Результаты динамического сорбционного анализа $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

Детальное исследование $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере проводилось с помощью динамического сорбционного анализа при разных температурах (25, 30 и 45 ^oC). Результаты исследования показали, что для всех образцов характерен необратимый прирост массы около 4%. Состав полученного соединения исследовался с помощью термогравиметрии. Анализ газовой фазы при нагревании образца проводился посредством синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометром.

4.4.2.1 Результаты исследования поведения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере в изотермических условиях

Результаты динамического сорбционного эксперимента при 25 ^oC представлены на Рисунке 70.

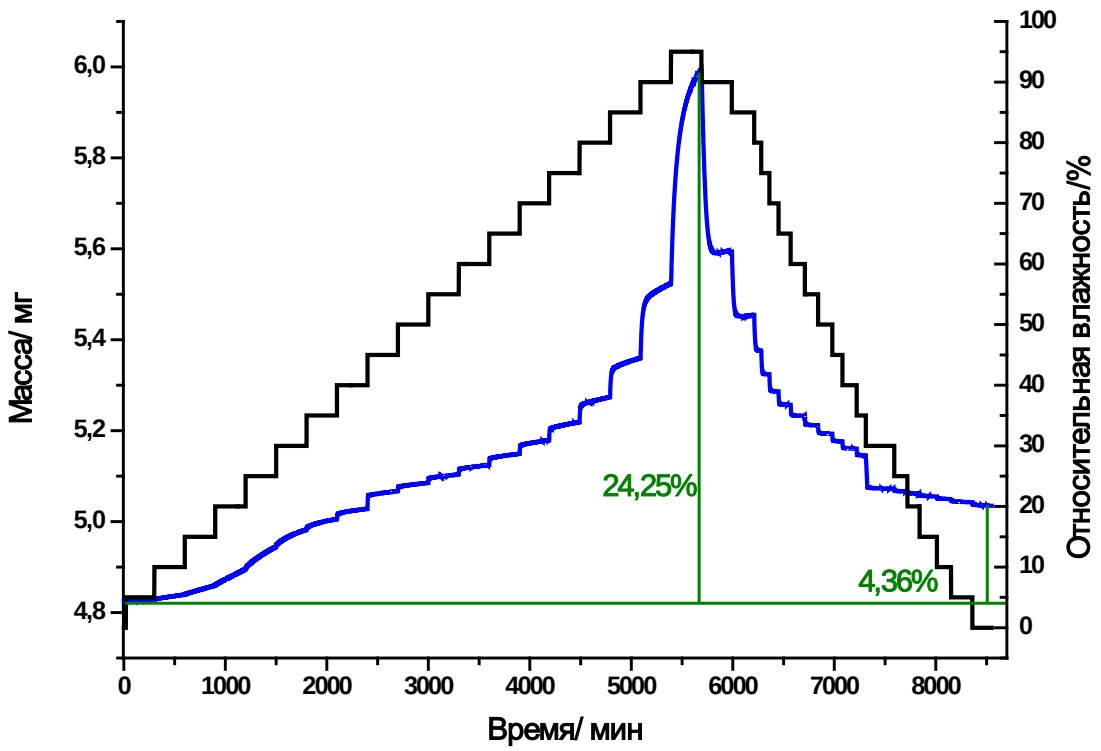


Рисунок 70. Динамический сорбционный анализ $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при 25 ^oC

Данные сорбции паров влаги воздуха образцом $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при постепенном увеличении влажности от 0 до 95% с шагом 5% показали прирост массы, равный 24,25%. При этом кривая десорбции влаги от 95 до 0% при понижении влажности до 0% не выходит на исходное значение массы, что говорит о наличии необратимых процессов. Конечный прирост массы составил 4,36% и, как предполагается, связан с протеканием помимо обратимых процессов сорбции-десорбции других процессов – интеркаляции и протонирования.

Согласно экспериментальным данным кривая сорбции характеризуется тремя участками. При влажности от 0 до 40% образец активно поглощает воду, о чем свидетельствует большой угол наклона кривой на каждой ступени и отсутствие выхода на постоянное значение массы, свидетельствующее о том, что система достигла равновесия. При этом процесс активно начинается от 10% влажности и замедляется при 40%. Дальнейшее увеличение относительной влажности приводит к резкому подъему ступени, что, скорее свидетельствует о начале другого процесса. Каждая ступень от 40% до 50% характеризуется выходом экспериментальной кривой на значение массы, характеризующееся небольшим углом наклона, что говорит о том, что система не достигает стационарного равновесия, и прирост массы идет с постоянной скоростью. Далее от 55% до 95% наблюдается возрастающий на каждом участке рост массы

образца, который также не заканчивается и ограничивается временем выдерживания на данном участке влажности. Образец активно поглощает влагу воздуха, и равновесие системы на высоких влажностях не достигается.

Кривая десорбции выходит на нулевое значение влажности намного быстрее, чем кривая сорбции, что говорит о быстром обратимом процессе, который, как предполагается, связан с десорбцией влаги с поверхности оксида. От 95 до 90% угол наклона экспериментальной кривой положительный, что может быть объяснено продолжением набора влаги при высокой влажности. При дальнейшем понижении влажности до 30% процесс десорбции идет быстро и с одинаковой скоростью. При 30% наблюдается резкая потеря массы образцом, что, скорее всего, свидетельствует об увеличении скорости десорбции при низких влажностях. Однако данный процесс требует дальнейшего детального исследования.

Каждая ступень на кривой увеличения влажности от 0 до 95% характеризуется двумя участками (Рисунок 71).

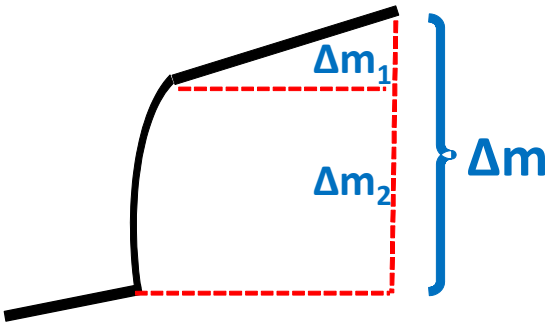


Рисунок 71. Схематичное представление ступени набора массы

Δm представляет собой общий прирост массы на данном участке, который включает в себя две составляющие – Δm_1, отвечающий медленному приросту массы с постоянной скоростью на данном участке относительной влажности, и Δm_2, отвечающий быстрому изменению массы с увеличением влажности.

Зависимость прироста массы образца Δm при заданной относительной влажности (аналог изотермы сорбции) получают из экспериментальных данных. Δm определяется для каждого участка по отдельности согласно формуле (10):

$$\Delta m = \frac{m_{влажной\ навески} - m_{сухой\ навески}}{m_{влажной\ навески}} \quad (10)$$

При этом прирост массы на каждом участке суммируется с предыдущим. В свою очередь, зная угол наклона на каждой ступени и время выдерживания при заданной относительной влажности, можно определить прирост массы Δm_1 за счет медленного

процесса для каждого участка. В свою очередь, разница Δm и Δm_1 даст значение прироста массы Δm_2, отвечающего быстрому процессу набора массы. Таким образом, получаем кинетические кривые зависимости прироста массы от относительной влажности (Рисунок 72).

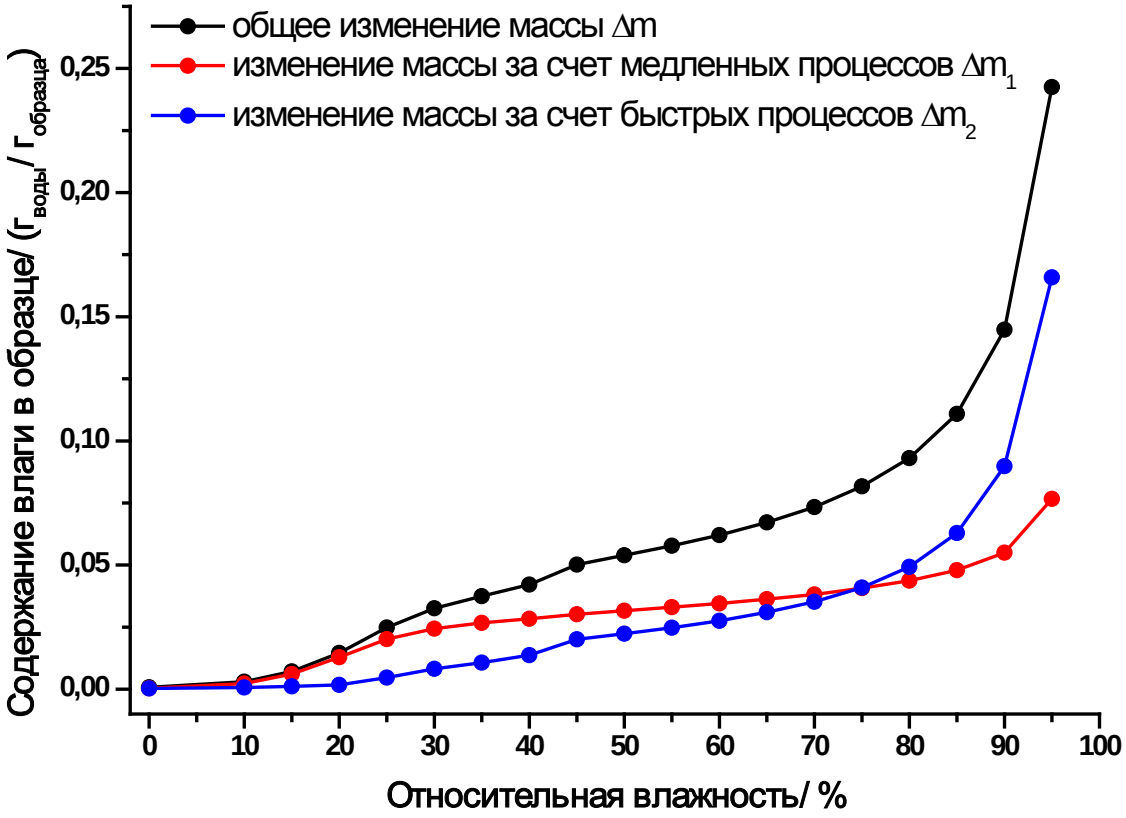


Рисунок 72. Кинетические кривые зависимости прироста массы от относительной влажности

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, представленная на Рисунке 73, показывает, что основной вклад прироста массы при влажности от 10% оказывает медленный процесс, протекание которого ограничивалось диффузией молекул воды к поверхности. Мы связываем этот процесс с интеркаляцией воды в межслоевое пространство. Максимальная скорость интеркаляции достигается при 25% относительной влажности, после чего процесс замедляется вследствие уменьшения свободных вакансий в структуре и заканчивается при 40% влажности.

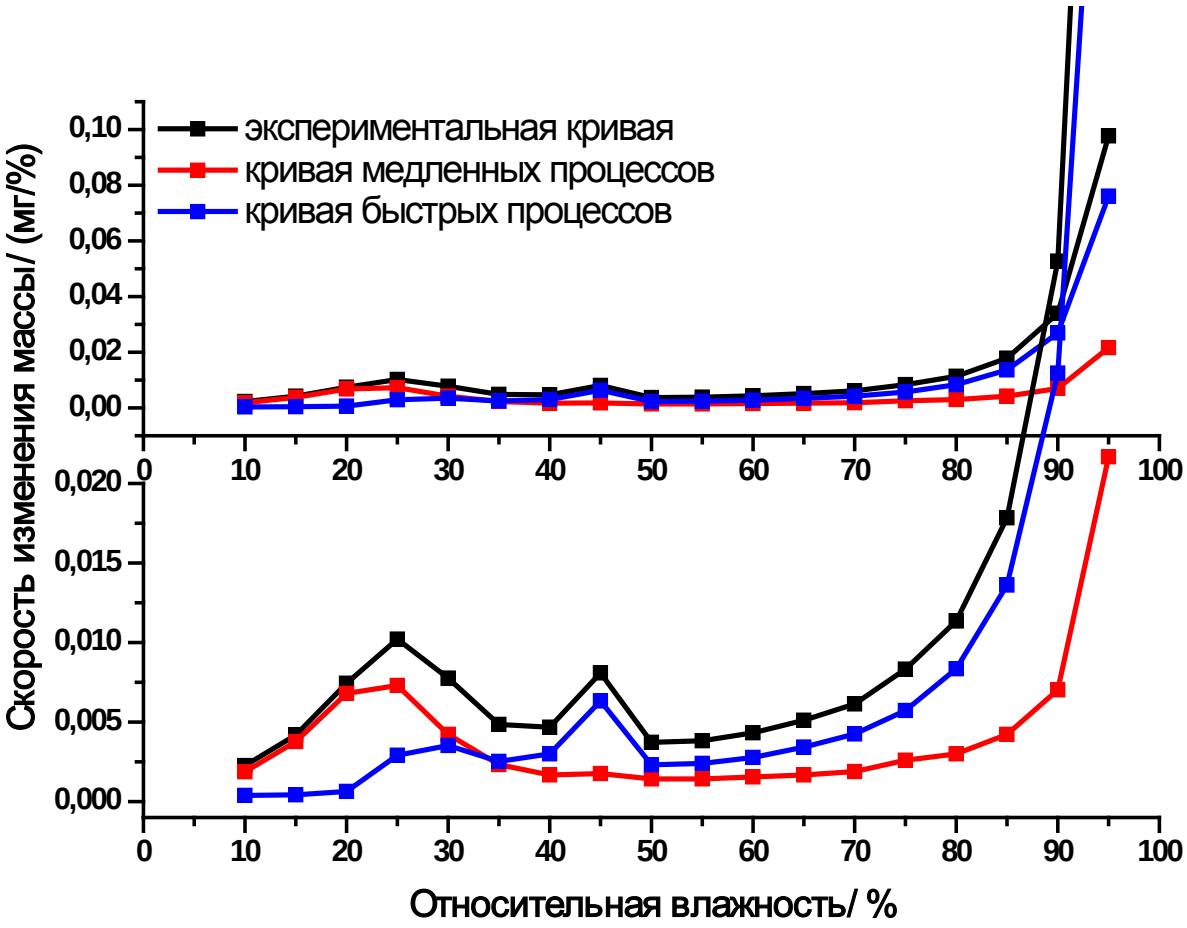


Рисунок 73. Зависимость скорости изменения массы от времени от относительной влажности

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. Процесс кинетически не ограничен, следовательно, основной прирост массы описывается кинетической кривой, отвечающей быстрым процессам.

4.4.2.2 Анализ химического состава $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после взаимодействия с влажной атмосферой

С целью определения состава выделяющихся газов образец $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, измеренный в условиях 0-95-0% относительной влажности подвергался синхронному термическому анализу, совмещенному с масс-спектрометром для анализа газовой фазы.

Результаты СТА после динамического сорбционного эксперимента показали, что ход термогравиметрической кривой идентичен, как и для образца, полученного после выдерживания во влажной атмосфере в течение суток (Рисунок 74). Процесс десорбции вносит незначительный вклад в потерю массы и наблюдается при низких температурах (50–100 °C). Процесс деинтеркаляции протекает в температурном интервале 100–220 °C с выделением воды (M/Z = 18). Разложение протонированной формы также характеризуется выделением воды (M/Z = 18) в диапазоне температур 220–410 °C.

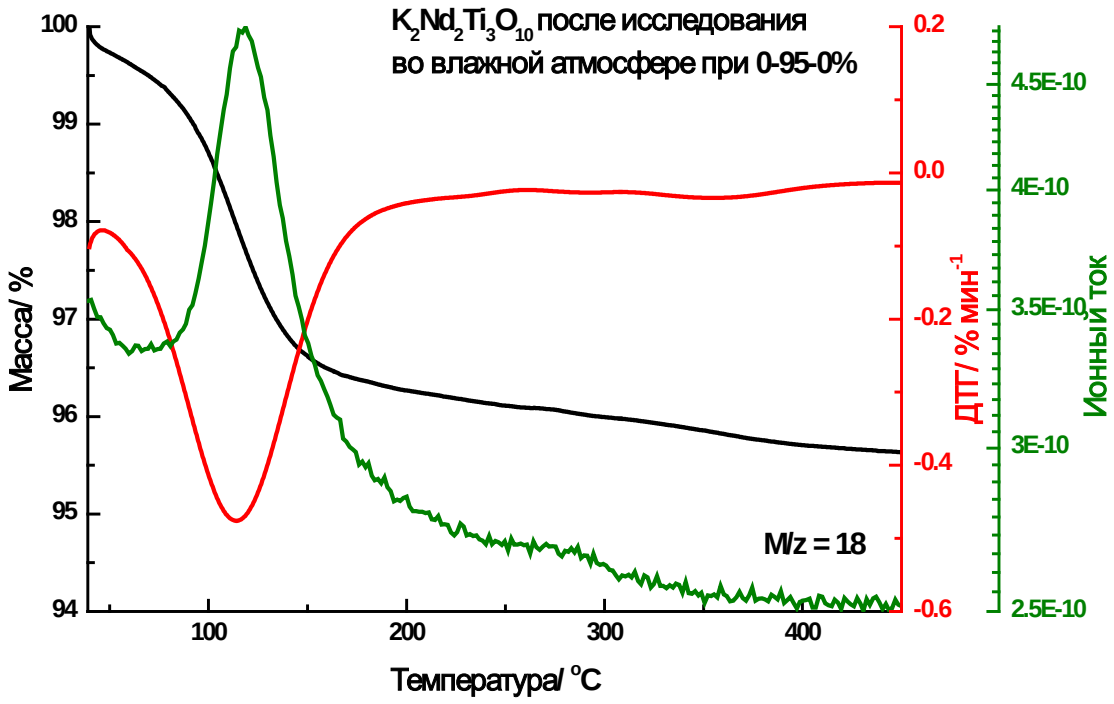


Рисунок 74. СТА анализ образца, полученного после динамического сорбционного анализа при 0-95-0% ОВ

Масс-спектрометрическое определение состава газовой фазы помимо выделения воды показало наличие следов CO_2 (M/z = 44), что при низких температурах свидетельствует о разложении гидрокарбоната калия, образующегося в незначительных

количествах при контакте образца с воздухом, которое не удается избежать вследствие пробоподготовки перед измерением СТА (Рисунок 75).

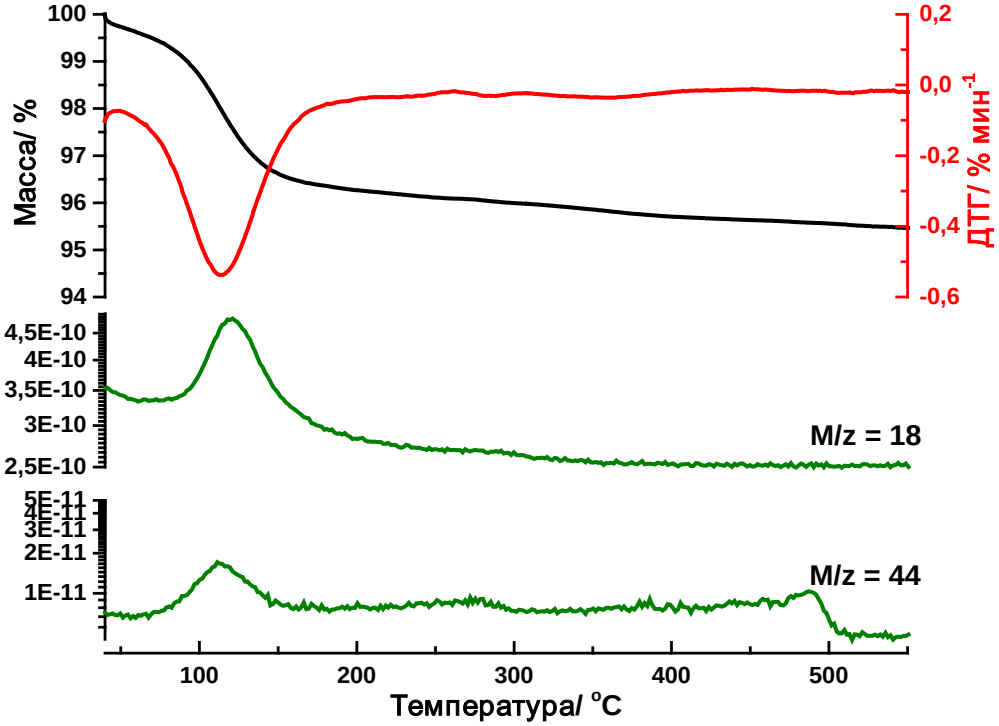


Рисунок 75. СТА и масс-спектр выделяющихся газов в ходе нагревания образца $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после сорбционного эксперимента

При высоких температурах до 500 °C CO_2 (M/z = 44) летит в результате разложения более устойчивого карбоната калия, образующегося также при взаимодействии образца с воздухом в процессе пробоподготовки. Однако стоит отметить, что количество выделяемого CO_2 меньше на порядок, чем количество воды, при этом большая часть углекислого газа выделяется при низких температурах, что свидетельствует о незначительном количестве гидрокарбоната и карбоната калия, что говорит о небольшом количестве примеси гидроксида калия в составе соединения, полученного после взаимодействия с влагой воздуха.

При этом общая потеря массы (4,4%) на ТГ кривой близка к значению, соответствующему необратимому приросту массы после сорбционного эксперимента при 0-95-0% влажности (4,36%).

Для более точного определения состава образца, температурных интервалов процессов и количества выделенной воды на каждом участке потери массы проводилась термогравиметрия на приборе TG 209 F1 Libra (Netzsch), характеризующимся более высокой чувствительностью по сравнению с прибором СТА (Рисунок 76).

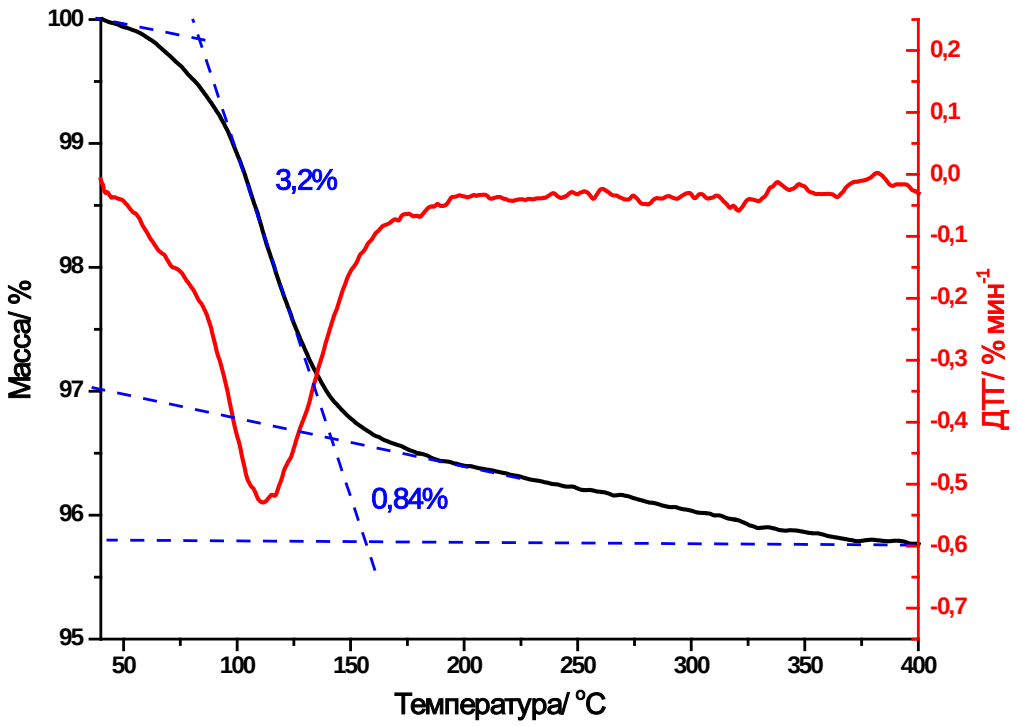


Рисунок 76. ТГ и ДТГ кривая $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после сорбционного эксперимента при влажности 0-95-0%

Термогравиметрическая кривая показала наличие трех ступеней потери массы. Так, при температуре до 110 ^oC образец теряет воду вследствие процесса десорбции воды с поверхности оксида и выделения CO_2 в результате разложения гидрокарбоната калия. При дальнейшем нагревании до 210 ^oC происходит деинтеркаляция воды из межслоевого пространства. Увеличение температуры до 400 ^oC приводит к разложению частично замещенного соединения.

Малая навеска образца, измеряемая после исследования во влажной атмосфере, может оказывать сильное влияние на ход термогравиметрической кривой. Поэтому участки потери массы определялись посредством проведения касательных к предполагаемым началу и завершению процессов на ТГ кривой.

Процессы десорбции и деинтеркаляции разделялись с помощью программы «NETZSCH Peak Separation 3» (Рисунок 77).

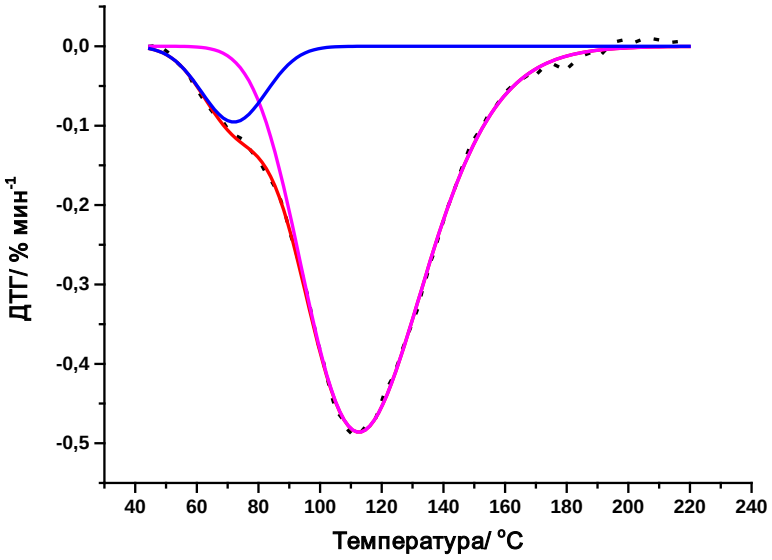


Рисунок 77. Разделение процессов десорбции и деинтеркляции

Согласно разделению пиков ДТГ кривой при нагревании образца теряется 0,32% массы в результате процессов десорбции воды, хемосорбированной на поверхности гидроксидом калия, и разложения гидрокарбоната калия. Потеря массы 2,88% отвечает деинтеркаляции воды из межслоевого пространства. Расчеты определили состав полученного соединения как $H_{0,62}K_{1,38}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 1,07\ H_2O$.

Погрешность определения степени замещения соединения составила 15% ($\Delta x \pm 0,1$), а погрешность определения количества интеркалированной воды составила 9% ($\Delta y \pm 0,1$).

4.4.2.3 Обсуждение результатов термогравиметрии и сорбционного динамического анализа

Согласно данным, полученным после разделения медленных и быстрых процессов, прирост массы за счет медленных процессов на участке влажности 5-40%, отвечающей процессу интеркаляции, составил 2,8%. Это согласуется со значениями потери массы 2,88% на термогравиметрической кривой при 40-210 ^{o}C, полученной для того же образца после окончания эксперимента по динамической сорбции. Таким образом, предположение о протекании процесса интеркаляции воды в межслоевое пространство слоистого оксида при влажности до 40% является справедливым.

В свою очередь, прирост массы за счет быстрого процесса на участке влажности 40–50% равен 0,86%, что очень близко к значению потери массы на термогравиметрической кривой (0,84%) при 210–400 ^{o}C, характерной для разложения

протонированной формы. Следовательно, предположение о протекании процесса ионного обмена при влажности от 40 до 50% также находит подтверждение.

Для проверки предложенной модели был проведен дополнительный эксперимент по исследованию образца во влажной атмосфере до 50% ОВ с последующей сушкой до 0%, где должны закончится процессы интеркаляции и протонирования, но еще не начнется необратимая хемосорбция влаги воздуха гидроксидом калия, образующимся в ходе ионного обмена, так как данный процесс протекает при более высоких влажностях (Рисунок 78).

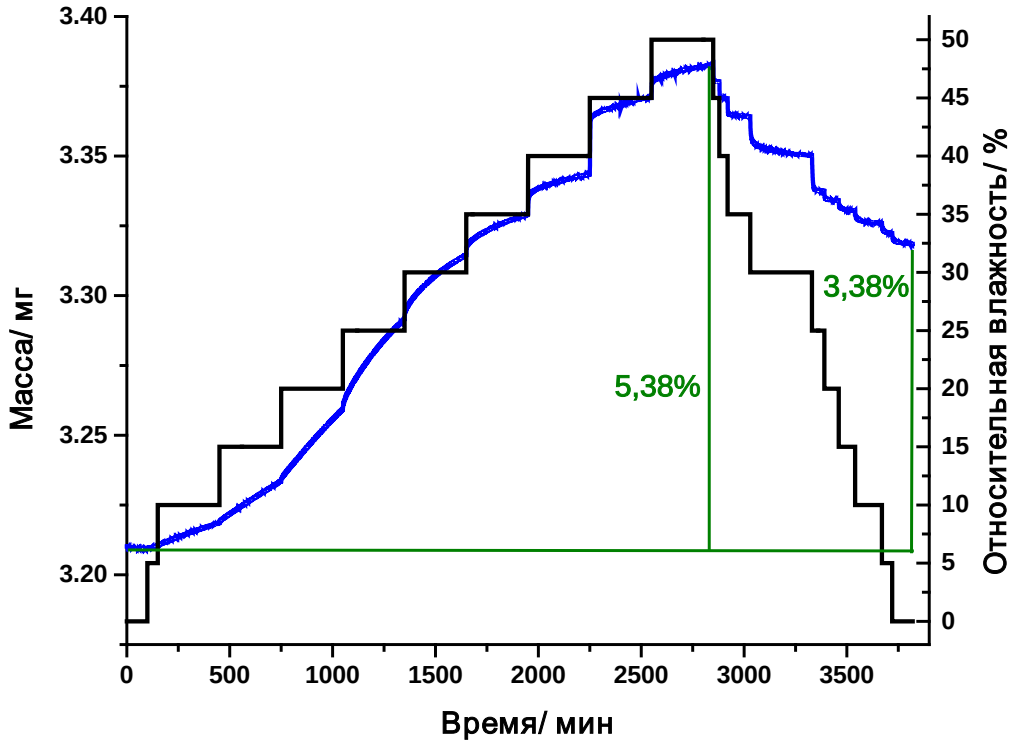


Рисунок 78. Динамический сорбционный анализ для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях влажности 0-50-0%

Результаты динамического сорбционного анализа при 0-50-0% влажности показали необратимый прирост массы, равный 3,38%. Это отличается от значения прироста массы 4,36%, полученного после эксперимента в условиях меняющейся влажности 0-95-0%, что объясняется отсутствием хемосорбированной воды, связанной с гидроксидом калия. Предполагается, что вся потеря массы связана только с интеркаляцией и ионным обменом.

Общий прирост массы на участке 0-50% для двух экспериментов практически одинаков: 5,38% для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, измеренного в условиях влажности 0-50-0%, и 5,36%

для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, измеренного при 0-95-0% влажности, что свидетельствует об одинаковом протекании процессов и воспроизводимости результатов.

По описанной выше методике проведено разделение быстрых и медленных процессов на каждой ступени, построены кинетические кривые прироста массы и зависимость скорости прироста массы от относительной влажности (Рисунок 79).

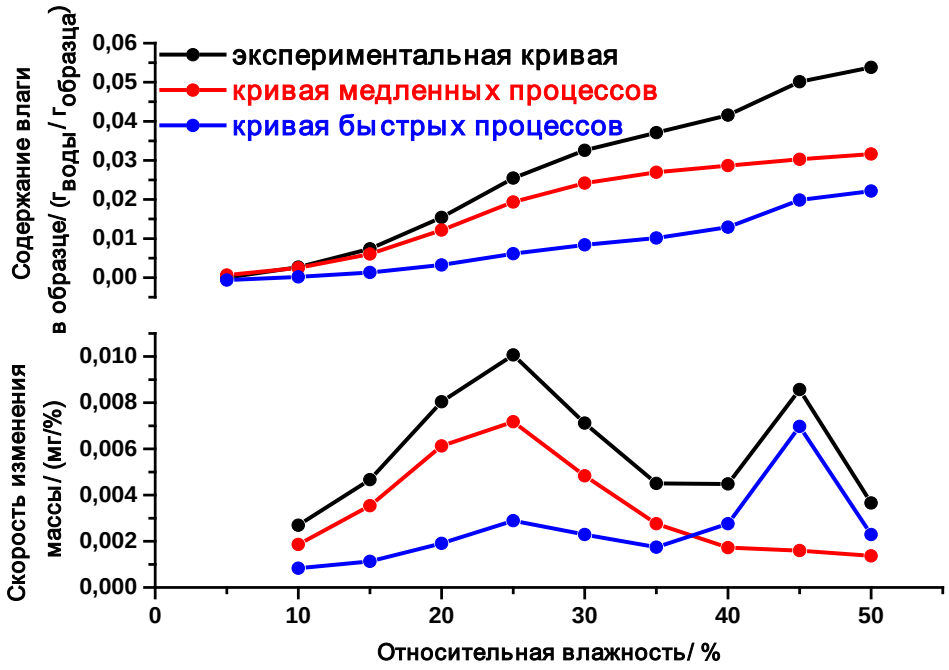


Рисунок 79. Кинетические кривые прироста массы и зависимость скорости прироста массы от влажности для участка 0-50%

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях влажности 0-95-0%. Рост массы в диапазоне влажности до 10%, наблюдаемый на красной кривой прироста массы, незначителен и в большей степени отвечает сорбции воды на поверхности оксида. После насыщения поверхности молекулами воды при влажности до 40% на соответствующей кривой скорости изменения массы наблюдается резкий подъем, связанный с интеркаляцией воды в межслоевое пространство. При этом скорость изменения массы достигает максимума при 25% и идет на снижение до 40%, что говорит о насыщении межслоевого пространства водой. Это способствует беспрепятственному протеканию другого процесса – замещения межслоевых катионов калия на протоны воды, который наблюдается в диапазоне влажности 40-50% на синей кривой, отвечающей быстрым процессам.

Согласно рассчитанным значениям прироста масс для быстрых и медленных процессов прирост массы за счет интеркаляции составляет 2,8%. Это значение согласуется с данными полученными для эксперимента при 0-95-0% влажности (2,8%), что свидетельствует об одинаковой скорости и степени протекания интеркаляции воды в межслоевое пространство.

В свою очередь, прирост массы за счет ионного обмена составляет 0,92%, что близко к значению 0,86%, полученному в предшествующем эксперименте. Скорость и степень протекания ионного обмена может незначительно отличаться вследствие разницы масс исходных навесок и разного нанесения вещества на тигель для измерения. Это может вносить погрешность в результаты измерения вследствие влияния дополнительных факторов, например, таких, как капиллярная конденсация за счет образования пор между частицами вещества и сжижением пара в этих порах.

Термогравиметрический анализ образца, снятого после сорбционного эксперимента в диапазоне влажности 0-50-0% показал две ступени потери массы (Рисунок 80).

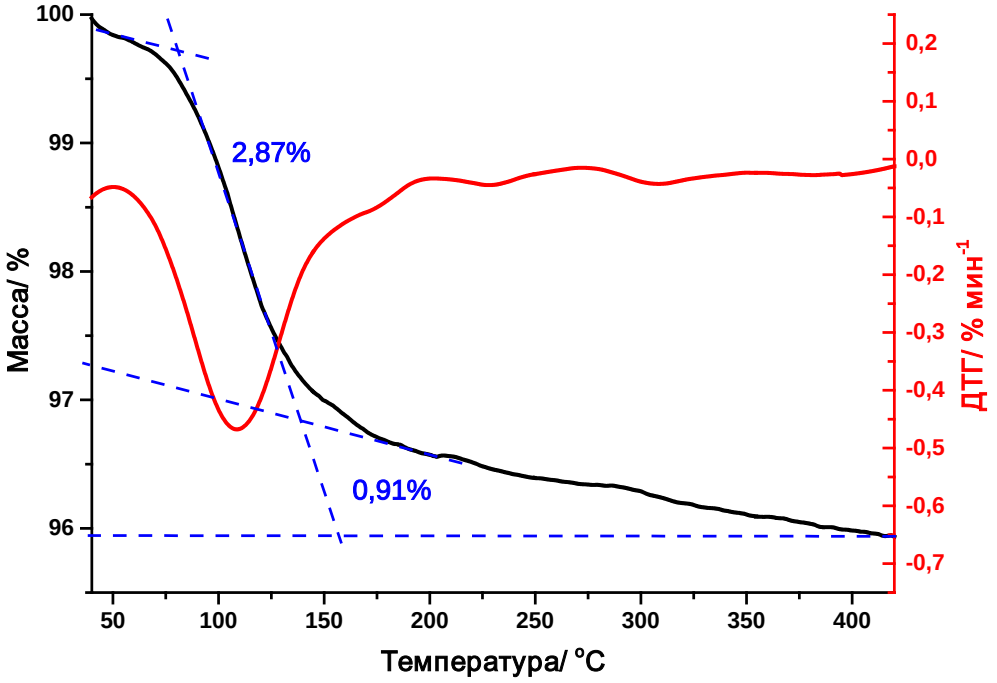


Рисунок 80. ТГ и ДТГ кривая $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после сорбционного эксперимента при влажности 0-50-0%

Первая потеря массы, равная 2,87%, отвечает только процессу деинтеркаляции воды из межслоевого пространства. Попытка разделения пиков ДТГ на интервале до 200°C показала наличие только одного пика, хорошо описывающего

экспериментальную кривую с коэффициентом корреляции 0,9995. Второй участок потери массы, равный 0,91%, от 210°С до 410°С отвечает разложению частично замещенного соединения. Согласно данным термогравиметрии состав полученного соединения – $H_{0,67}K_{1,33}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 1,06\ H_2O$.

Состав полученного соединения соответствует составу соединения, полученного после эксперимента при 0-95-0% относительной влажности. Таким образом, можно утверждать, что до 50% влажности для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ характерно протекание процессов интеркаляции и протонирования в полной степени. Дальнейший прирост массы при высоких влажностях обусловлен хемосорбцией воды на поверхность за счет образования связей с образующимся в ходе эксперимента гидроксидом калия.

4.4.3. Результаты калориметрии сорбции $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях 0-98-0% влажности

По данным калориметрического исследования в условиях изменяющейся влажности можно определить тепловые эффекты процессов, протекающих при контакте образца с влажным воздухом. Калориметрическая кривая сорбции показала наличие двух экзотермических эффектов при увеличении влажности от 0 до 98% (Рисунок 81).

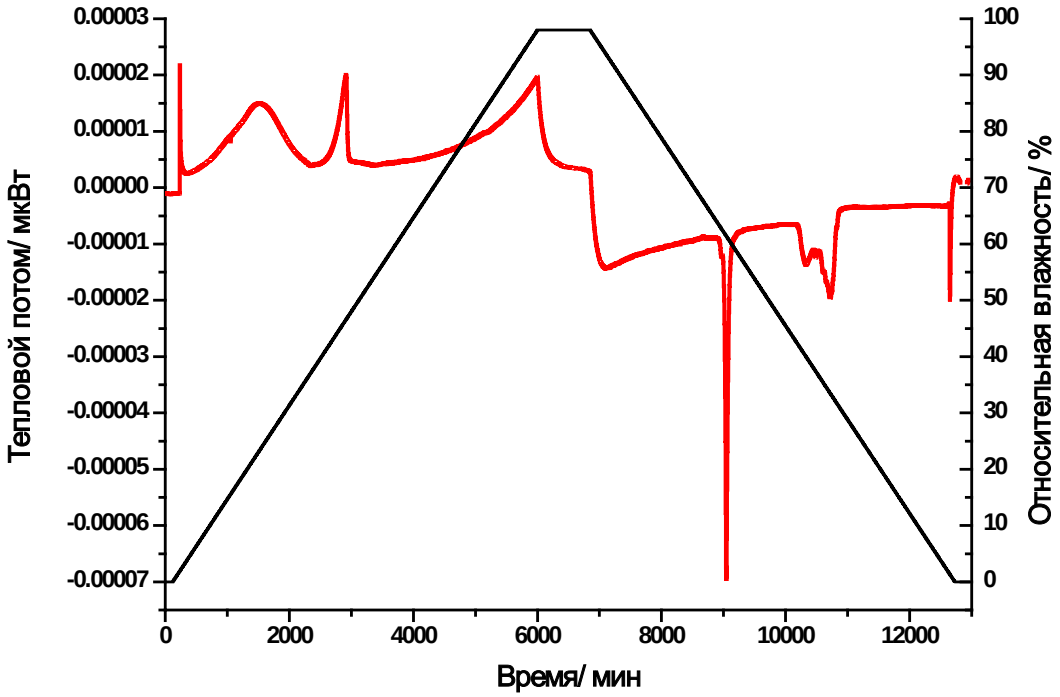


Рисунок 81. Результаты калориметрии сорбции $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях изменяющейся влажности в диапазоне 0-98-0%

Границы процессов при увеличении влажности до 98% согласуются с данными динамического сорбционного анализа (Рисунок 82).

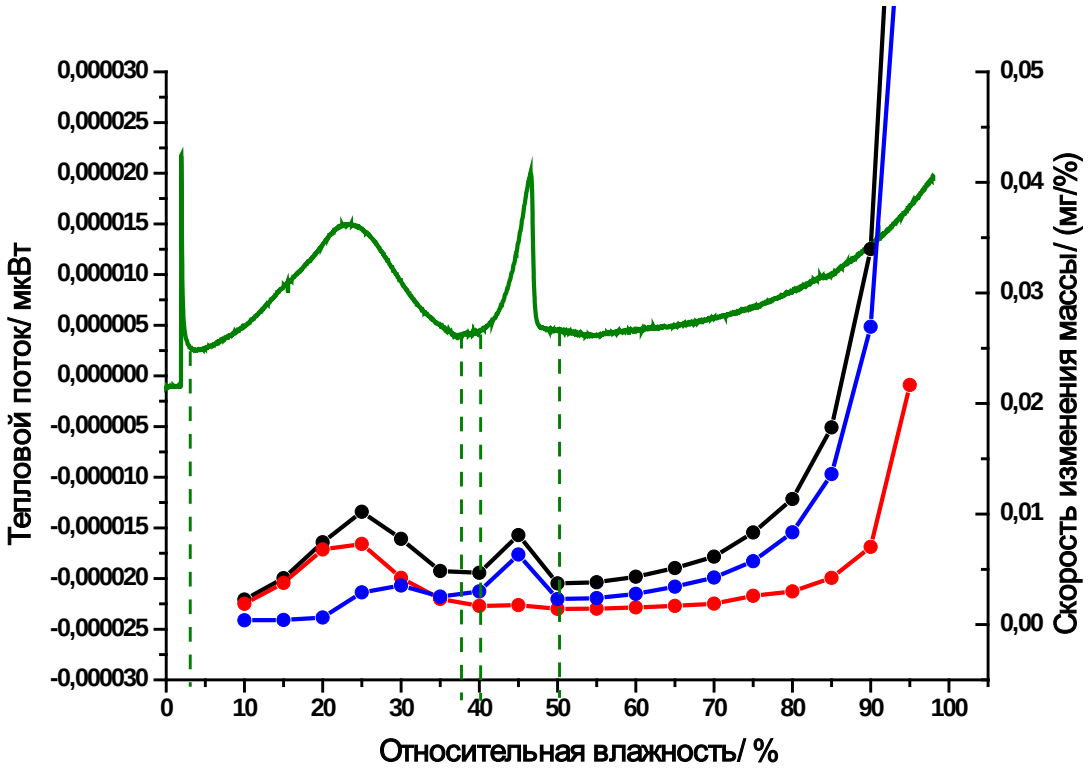


Рисунок 82. Данные калориметрии сорбции и динамического сорбционного анализа для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

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 поверхность 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 ионного обмена. Процесс не заканчивается при 98% вследствие высокой гигроскопичности КОН

и ограничивается временем выдерживания при 98% в течение 14 часов до выхода кривой на значения базовой линии.

Калориметрическая кривая при понижении влажности показала наличие двух эндотермических эффектов в интервалах 65-57% и 43-30% влажности. Они связаны с десорбцией воды из межслоевого пространства и требуют дальнейших дополнительных исследований.

Значения энтальпий процессов, полученных в диапазоне влажности 0-98-0%, представлены в таблице 27.

Таблица 27. Значения энтальпий процессов в диапазоне влажности 0-98-0%

Участок влажности 0-98%			Участок влажности 98-0%		
Диапазон влажности	ΔH, Дж/г	ΔH, кДж/Моль поглощенной воды	Диапазон влажности	ΔH, Дж/г	ΔH, кДж/Моль выделенной воды
3-38%	-66	-28 ± 1	65-57%	20	29 ± 1
40-50%	-16	-23 ± 1	43-30%	32	24 ± 1

С целью пересчета значения теплового эффекта на количество поглощенной воды был проведен дополнительный эксперимент по исследованию сорбции при влажности 0-98-0% в близких условиях на гравиметрическом анализаторе. Зная количество воды, поглощенное образцом на определенном участке влажности, можно рассчитать тепловой эффект, отнесенный на это количество воды. Согласно полученным данным на участке 3-38% общий прирост массы составил 4,22%, а на участке 40-50% - 1,24%. Тепловые эффекты в расчете на количество воды, поглощенное образцом, представлены в таблице 27. Погрешность определения энтальпии процессов определяется погрешностью измерений на двух приборах – гравиметрическом анализаторе и микрокалориметре – и составляет 3%.

Термогравиметрический анализ образца после эксперимента калориметрии сорбции показал такие же температурные интервалы потери массы, как и для образца, полученного после выдерживания в условиях меняющейся влажности от 0 до 95%: до 210 ^{o}C летит вода, связанная с процессами десорбции и деинтеркаляции, а при дальнейшем нагревании до 400 ^{o}C происходит разложение частично замещенного соединения (Рисунок 83).

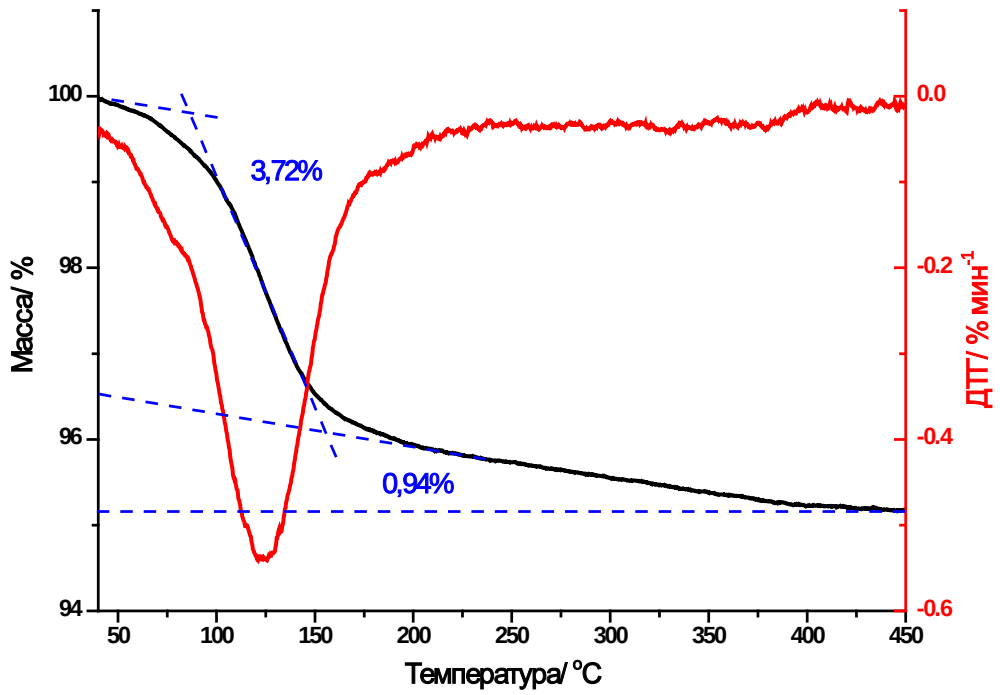


Рисунок 83. Результаты термогравиметрии для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, измеренного после эксперимента по калориметрии сорбции

Разделение перекрывающихся пиков ДТГ кривой, соответствующих десорбции и деинтеркаляции, показало, что 0,87% воды выделяется за счет десорбции с поверхности и 2,85% - за счет выделения воды из межслоевого пространства. При этом разложению протонированной формы отвечает 0,94% выделяющейся воды. Состав соединения, определенный по описанной в экспериментальной части методике, равен $H_{0,7}K_{1,3}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 1,06\ H_2O$. Относительная погрешность определения степени замещения составила 15%, абсолютная - ±0,1; относительная погрешность расчета интеркалированной воды составила 9%, а абсолютная - ±0,1.

4.4.4. Результаты исследования поведения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере при разных температурах

Изотермы сорбции, полученные при исследовании образца во влажной атмосфере при разных температурах, позволяют рассчитать тепловые эффекты процессов, если на каждой ступени при конкретной относительной влажности достигается равновесие в системе «твердое тело – водяной пар».

С этой целью образец $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ был исследован в диапазоне влажности 0-95-0% при трех близких температурах – 25, 30 и 45 °C. Согласно полученным данным

строились зависимости содержания влаги в образце от относительной влажности для всех трех экспериментов (Рисунок 84).

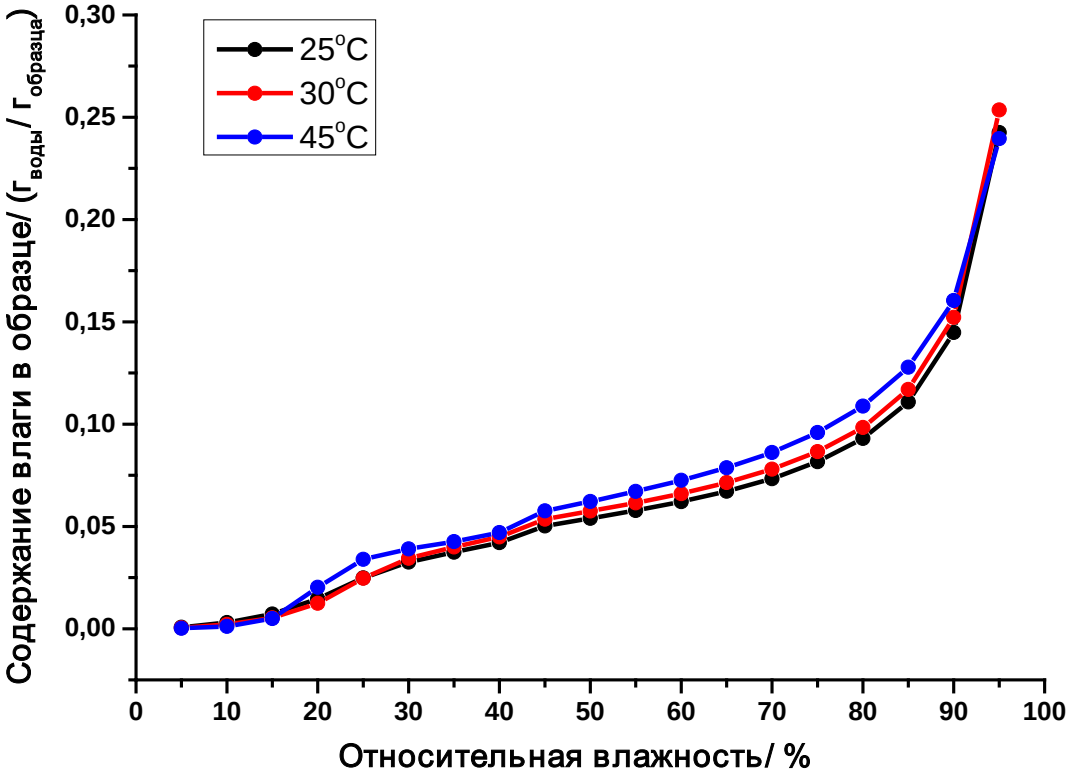


Рисунок 84. Экспериментальные кривые, полученные в диапазоне влажности 0-95% для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при температурах 25, 30 и 45 °C

Кривые, полученные для 25 и 30 °C, характеризуются одинаковым поведением, что объясняется малой разницей температур эксперимента. При 45 °C на низких влажностях ход кривой отличается от кривых при 25 и 30 °C, что говорит о более быстром протекании процессов сорбции и интеркаляции при высокой температуре за счет смещения равновесия в сторону исходных веществ.

Обработка экспериментальной кривой по представленной выше методике с целью разделения быстрых и медленных процессов позволяет получить зависимость скорости изменения массы от относительной влажности для всех температур (Рисунок 85).

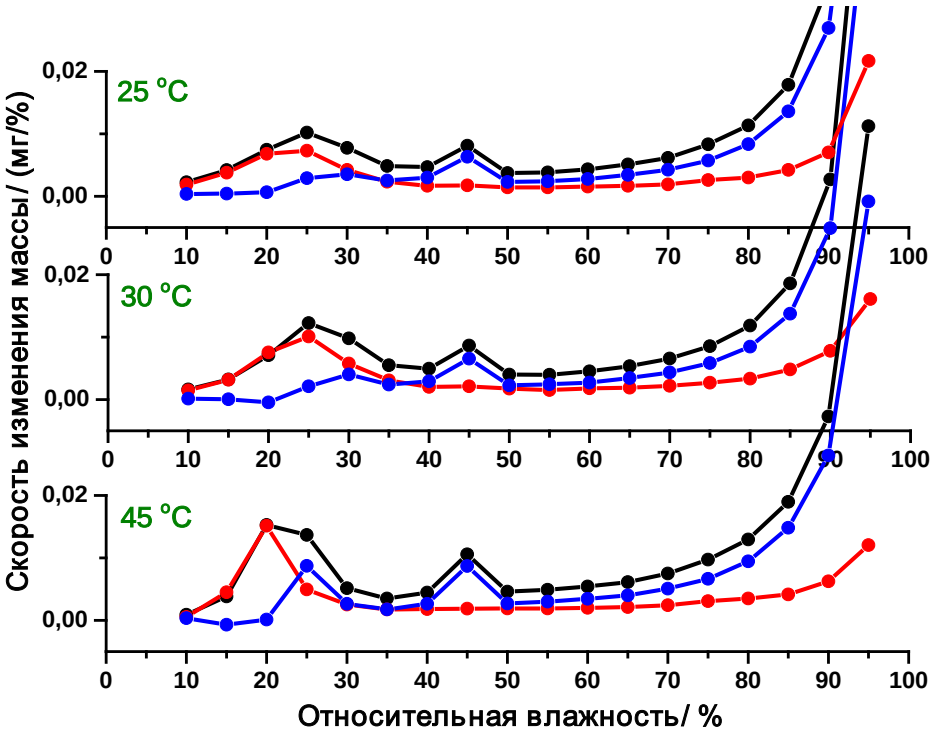


Рисунок 85. Скорость изменения массы от относительной влажности для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при температурах 25, 30 и 45 °C

Представленная зависимость подтверждает более быстрое протекание процесса интеркаляции, представленного на кривой медленных процессов (красная кривая), при проведении эксперимента в изотермическом режиме при 45 °C. Так, максимальная скорость достигается уже при 20%, в то время как при 25 и 30 °C это значение характерно только при 25% влажности. Также стоит отметить, что при 45 °C скорость ионного обмена, протекающего в диапазоне влажности 40-50%, практически в полтора раза больше. Следовательно, для этого образца ожидается большая степень замещения катионов калия на протоны по сравнению с образцами, исследованными при 25 и 30 °C, для которых значение степени замещения должно быть близким.

Для определения участков потери массы, их температурных интервалов и состава полученных соединений проводился термогравиметрический анализ. Разделение перекрывающихся процессов десорбции и деинтеркаляции проводилось с помощью специального программного пакета «NETZSCH Peak Separation 3». Сопоставление результатов термогравиметрии после сорбционного эксперимента и прироста массы на характеристических участках влажности представлены на Рисунке 86 и в Таблице 28.

Погрешность определения степени замещения образцов 30 и 45 °С составила 13% (Δx ± 0,09), а погрешность определения количества интеркалированной воды составила 9% (Δy ± 0,1).

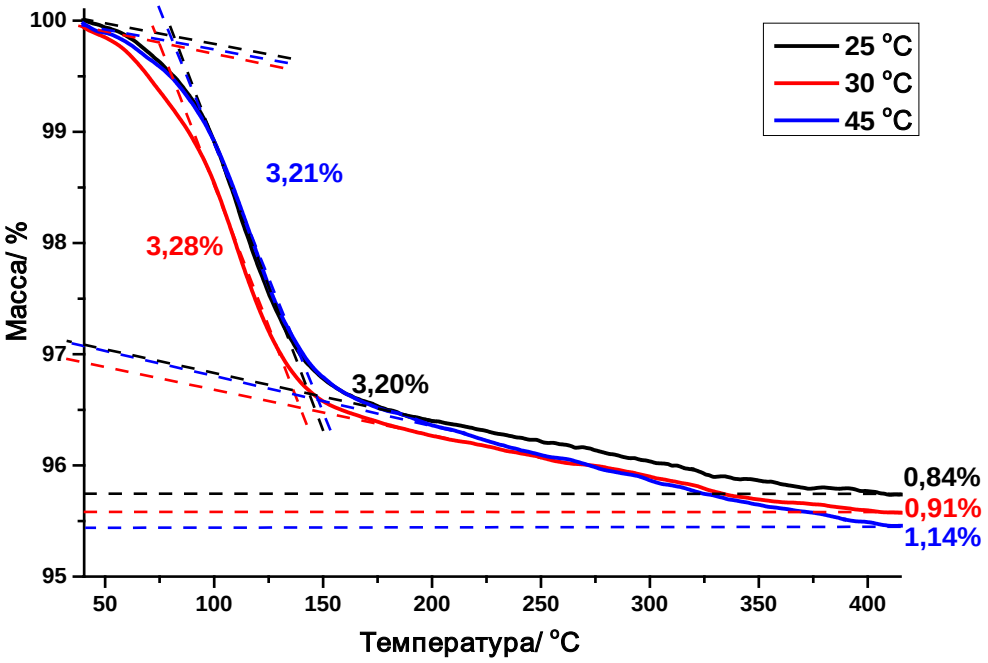


Рисунок 86. Термогравиметрия образцов $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после динамической сорбции водяного пара при температурах 25, 30 и 45 °С

Таблица 28. Сопоставление результатов прироста массы при динамическом сорбционном анализе и потери массы при термогравиметрии после измерения

T, °C	Δm, %								Состав соединения
	Результаты сорбции				Результаты десорбции				
	Общая	Сорбция	Интеркаляция	Протонирование	Общая	Сорбция	Интеркаляция	Протонирование	
25°C	4,36	0,70	2,80	0,86	4,04	0,32	2,88	0,84	$H_{0,62}K_{1,38}Nd_2Ti_3O_{10}\cdot1,07H_2O$
30°C	4,78	0,94	2,96	0,88	4,19	0,38	2,90	0,91	$H_{0,68}K_{1,32}Nd_2Ti_3O_{10}\cdot1,08H_2O$
45°C	4,17	0,09	2,94	1,14	4,1	0,25	2,96	1,14	$H_{0,89}K_{1,11}Nd_2Ti_3O_{10}\cdot1,09H_2O$

Согласно полученным данным количество хемосорбированной воды, выделяющейся при низких температурах до 100 °С, и интеркалированной воды, выделяющейся до 210 °С, близко и находится в пределах погрешности для образцов, полученных в изотермических условиях при 25 и 30 °С. При этом с увеличением

температуры исследования взаимодействия образца с влажной атмосферой до 45 ^{o}C количество хемосорбированной воды уменьшается вследствие разрыва связей уже при снижении влажности до 0% в ходе эксперимента. При этом количество интеркалированной воды соответствует значениям, полученным при более низких температурах, что говорит о максимальном насыщении межслоевого пространства оксида молекулами воды.

Согласно данным термогравиметрического анализа степень замещения катионов калия на протоны, как и предполагалось, возрастает с увеличением температуры. Потеря массы, характерная для образцов, исследуемых при 25, 30 и 45 ^{o}C, согласуется с приростом массы на характерном для ионного обмена участке влажности (40-50%).

Данные сорбционного анализа, полученные при разных температурах, позволяют сделать вывод об образовании частично замещенных интеркалированных соединений с одинаковым количеством интеркалированной воды в межслоевом пространстве вследствие его насыщения, но разной степенью протонирования в зависимости от температуры. Этот факт объясняется большей подвижностью катионов калия при высокой температуре и более быстрым протеканием ионного обмена на протоны. При этом больший вклад в прирост массы при взаимодействии образца с влажной атмосферой (0-95%) вносит обратимый процесс адсорбции воды на поверхности слоистого оксида и необратимый процесс хемосорбции воды за счет образующегося в ходе ионного обмена КОН.

4.4.5. Расчет теоретического значения теплоты интеркаляции

На основании экспериментальных данных, полученных в изотермическом режиме при разных температурах, проводился расчет теплоты интеркаляции.

Ранее было установлено, что интеркаляция воды в межслоевое пространство характерна в интервале относительной влажности от 5 до 40% и обусловлена медленным протеканием за счет диффузионных ограничений. Однако за пять часов выдерживания на каждом участке влажности равновесие «твердое тело – водяной пар» не достигается, следовательно, прямое использование экспериментальных данных при расчете значения теплоты некорректно. В то же время, кривая на каждой ступени выходит на участок, где скорость протекания медленного процесса постоянна. Следовательно, анализ каждой ступени, подбор функции, описывающей поведение

кривой на участке и экстраполяция значения на большее время, позволяют получить конечное равновесное значение массы при заданной влажности.

Подбор функции, описывающей поведение кривой на каждом участке влажности, основан на форме ступени. В основе моделирования поведения образца при взаимодействии с водой была предложена кинетическая модель Лэнгмюра, которая описывает зависимость покрытия поверхности молекулами адсорбированного газа от давления газа при заданной температуре. Теория хорошо применима для значений активности от 0 до 0,3 и предполагает заполнение поверхности молекулами газа только в один слой, при этом все позиции поверхности эквивалентны и могут адсорбировать только одну молекулу.

В случае реакции интеркаляции на каждом участке влажности будем предполагать, что вся вода, которая сорбируется на поверхности, участвует в дальнейшем внедрении в межслоевое пространство. Следовательно, процесс сорбции воды на поверхности очень быстрый и не оказывает лимитирующего влияния на скорость интеркаляции.

Согласно модели Лэнгмюра константа равновесия для реакции вида A + B → AB определяется по соотношению (11):

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} \tag{11}$$

Предполагая, что [AB] пропорциональна доли занятой поверхности θ, [B] пропорционально доли вакантных позиций поверхности, [A] – давлению газа (водяного пара), выражение для константы равновесия может быть представлено в виде (12):

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)p} \tag{12}$$

Следовательно, доля заполненной поверхности молекулами воды определяется по отношению (13):

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \tag{13}$$

Скорость заполнения поверхности определяется по формуле (14):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1(1-\theta)p - k_{-1}\theta = k_1 p - k_1\theta p - k_{-1}\theta = \alpha - \beta\theta \tag{14}$$

где $\alpha = k_1 p$, а $\beta = k_1 p - k_{-1}$.

Решением этого уравнения является функция (15):

$$\theta = \frac{\alpha}{\beta}\left(1 - e^{-\beta t}\right) \quad (15)$$

где соотношение $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{k_1 p}{k_1 p - k_{-1}}$ представляют собой степень превращения, соответствующее равновесному значению.

Исходя из этих допущений, описание каждой ступени функцией $\theta = \frac{\alpha}{\beta}\left(1 - e^{-\beta t}\right)$ приведет к получению равновесного значения массы при заданной влажности.

Пересчитав равновесное значение массы на содержание влаги в образце, выраженное в долях, можно построить результирующие кривые, которые представлены на Рисунке 87. Проведенные кривые хорошо описывают точки, отвечающие равновесным значениям, на участке влажности 20-35% при достижении максимальной скорости интеркаляции воды в межслоевое пространство (с коэффициентом корреляции в пределах 0,97 – 0,98).

Суммарная относительная погрешность определения равновесных значений массы для каждой температуры составила 0,2%, а абсолютная ±0,008. При пересчете на равновесное содержание влаги в образце погрешность расчета значений с учетом проведенной зависимости, объединяющей точки, для 25 °С равна 6% (±0,002), для 30 °С – 15% (±0,005), а для 45 °С – 4,5% (±0,001).

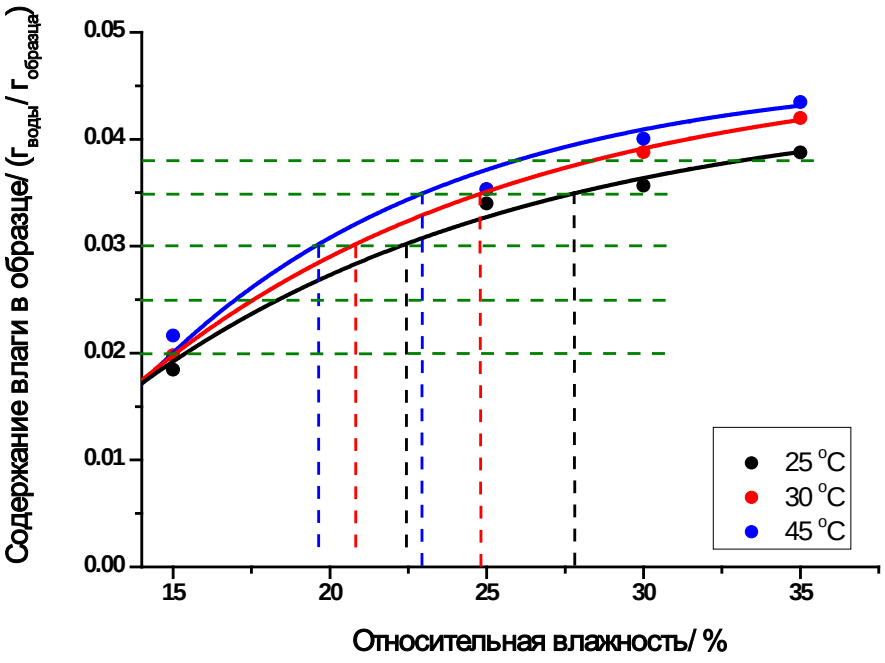


Рисунок 87. Зависимость рассчитанного равновесного содержания влаги в образце от относительной влажности

Теплота процесса может быть графически определена согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона (16):

$$\frac{\partial ln a_w}{\partial(\frac{1}{T})} = -\frac{Q_{st}}{R} \quad (16)$$

Определив значение активности при постоянном содержании влаги в образце путем проведения перпендикуляров к оси абсцисс, строится график зависимости логарифма активности от обратной температуры. Семейство полученных прямых, так называемых изостер, позволяет по углу наклона рассчитать значение изостерической теплоты процесса (Рисунок 88).

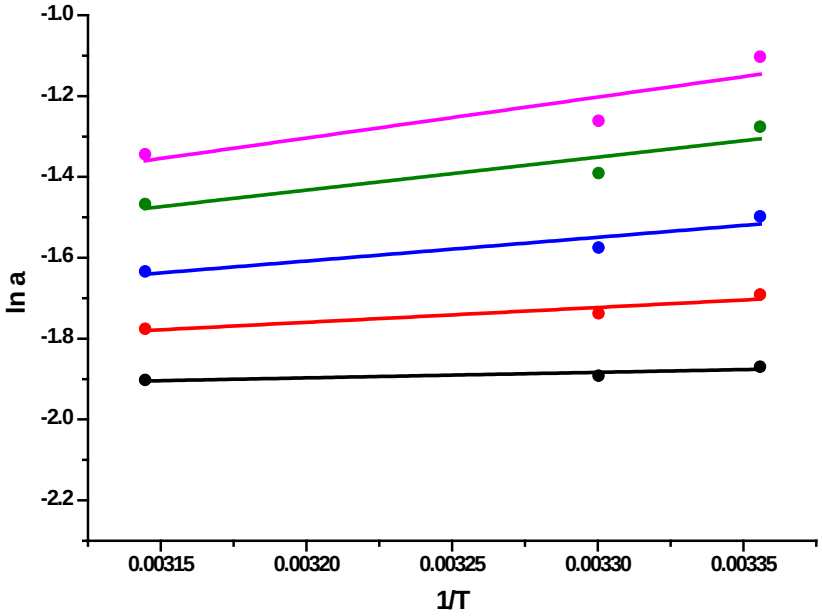


Рисунок 88. Семейство изостер, отвечающих процессу интеркаляции

Ниже в таблице 29 представлены значения угла наклона изостер и рассчитанные значения изостерической теплоты, полученной из угла наклона. Согласно уравнению Клайзиуса-Клапейрона значение изостерической теплоты должно быть отрицательным.

Таблица 29. Расчет теплоты процесса на участке влажности 20-35%

Содержание влаги в образце, %	Угол наклона Q_{st}/R	Q_{st}, кДж/моль
2	137 ± 69	-1,1 ± 0,5
2,5	368 ± 124	-3,1 ± 1,0
3	587 ± 212	-4,9 ± 1,8
3,5	817 ± 327	-6,8 ± 2,7
3,8	1013 ± 484	-8,4 ± 4,0

Изостерическая теплота равна дифференциальной теплоте интеркаляции. Для вычисления интегральной теплоты интеркаляции, равной изменению энтальпии интеркаляции, необходимо построить зависимость изостерической теплоты от содержания влаги в образце, выраженного в процентах, и графически проинтегрировать (Рисунок 89).

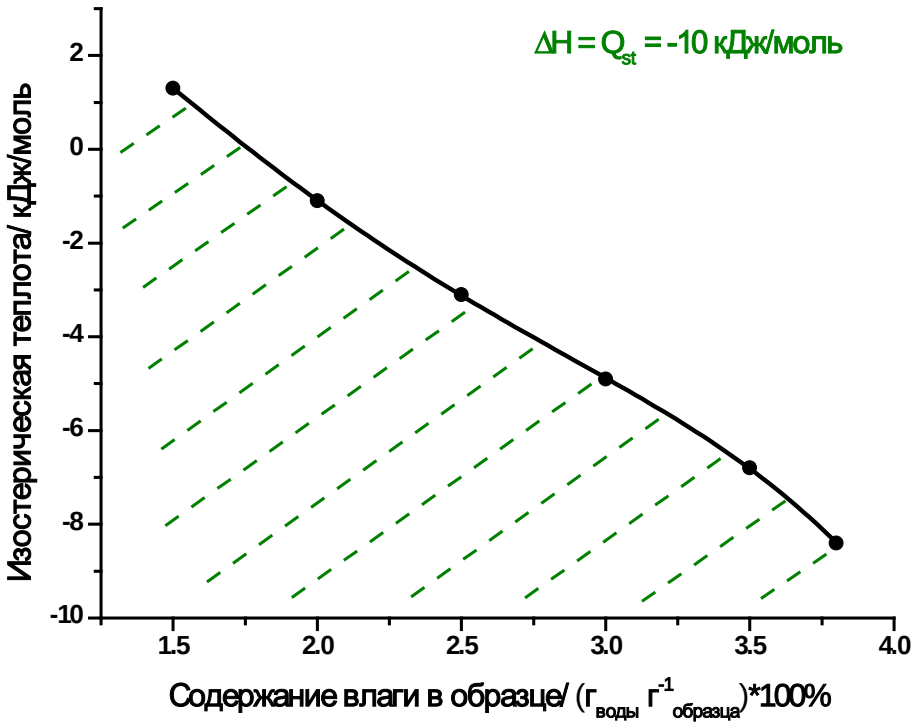


Рисунок 89. Зависимость изостерической теплоты интеркаляции от содержания влаги в образце

Таким образом, теоретическая энтальпия интеркаляции на интервале влажности 15-38% равна -10 кДж/моль. Итоговая абсолютная погрешность расчета теплоты из экспериментальных данных зависимости прироста масс образца $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ составила ± 4 кДж/моль, а относительная 40%.

Следует отметить, что данное значение энтальпии рассчитано на интервале влажности 15-38%, который удовлетворительно описывают расчетные кривые равновесных значений прироста массы за счет процесса интеркаляции. Аппроксимируя полученное значение на более низкие влажности, можно оценить энтальпию интеркаляции на всем участке 3-38% – -16 ± 5 кДж/моль.

В свою очередь, значение энтальпии, полученное экспериментально методом калориметрии сорбции, включает в себя суммарное значение теплот сорбции и

интеркаляции. Попытка разделения пика на участке влажности 3-38% с помощью программного обеспечения «NETZSCH Peak Separation 3» дало соотношение количества сорбированной воды к интеркалированной, как 18% к 82% (Рисунок 90).

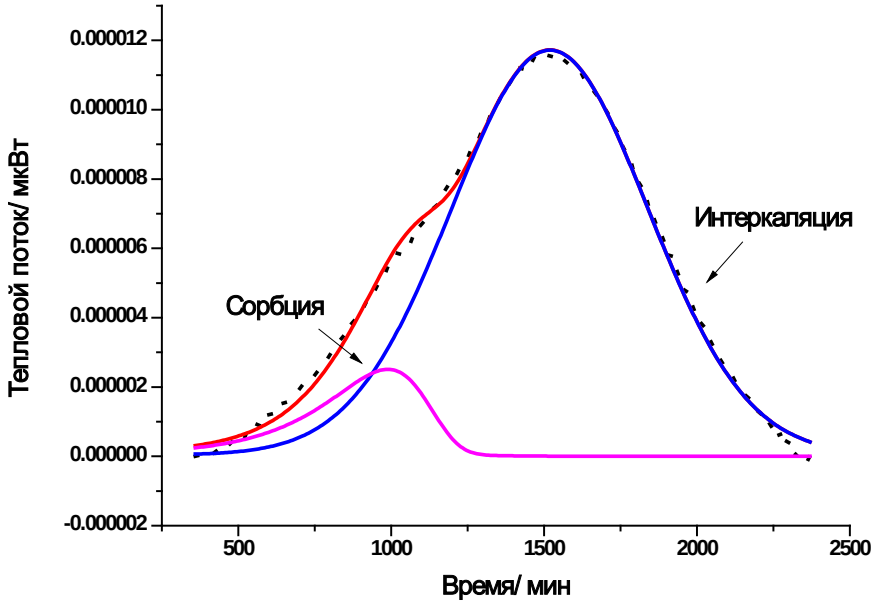


Рисунок 90. Разделение пика, отвечающего процессам сорбции и интеркаляции, на интервале влажности 0-38%

Таким образом, значение энтальпии интеркаляции, полученной экспериментально, равно -23 ± 1 кДж/моль, что, в свою очередь, близко к теоретическому значению -16 ± 5 кДж/моль.

Заключение

Таким образом, в данной работе проведено комплексное исследование процессов гидратации и протонирования слоистых перовскитоподобных титанатов серии $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd), полученных по керамической методике. Установлено, что все синтезированные образцы претерпевают изменение химического и фазового состава при взаимодействии с водой, что говорит о неустойчивости соединений в воде. Было обнаружено, что для калиевых форм $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd) характерны процесс сорбции воды на поверхности оксида, интеркаляции воды в межслоевое пространство и замещение межслоевых катионов калия на протоны с образованием соединений вида $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$. Для натриевых и литиевых производных вида $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Li, Na; Ln = La, Nd), в отличие от калиевого соединения, характерен только ионный обмен катионов щелочного металла на протоны вследствие меньшей ширины межслоевого пространства.

Детальное исследование устойчивости $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в воде показало, что протекание процессов гидратации и протонирования при контакте соединения с водой приводит к образованию двух устойчивых протонированных интеркалированных фаз. Первая фаза характеризуется меньшей степенью замещения и является метастабильной. Смещение равновесия в сторону продуктов реакции при длительном промывании вещества приводит к образованию второй фазы с большей степенью замещения. При этом количество интеркалированной воды первой и второй фаз одинаково, что свидетельствует о насыщении межслоевого пространства и невозможности дальнейшего протекания процессов интеркаляции. Дальнейшее промывание вещества не приводит к структурным изменениям, что позволяет делать вывод о получении устойчивой фазы в условиях эксперимента.

Таким образом, полученные данные по устойчивости слоистых перовскитоподобных оксидов в воде представляют научный интерес и являются важными в области применения данных соединений в качестве фотокатализаторов, а также могут быть использованы в качестве прекурсоров для разработки новых материалов с уникальными физико-химическими свойствами.

Результаты исследования устойчивости $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере демонстрируют возможность протекания процессов интеркаляции и ионного обмена на

воздухе. Установлены интервалы относительной влажности, ответственные за протекание данных процессов, что вносит значимый вклад для разработки условий применения слоистых оксидов в технологическом процессе и способов их хранения.

Исходя из вышесказанного, полученные результаты изучения поведения слоистых перовскитоподобных титанатов в воде и во влажной атмосфере обладают научной новизной и представляют интерес в фундаментальном и прикладном отношении.

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 ДСК, ТГ 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 фазы $H_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}61\ H_2O$ (фаза I) и $H_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0{,}6\ H_2O$ (фаза II) слоистого оксида $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ 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 $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой.
5. Установлено поведение слоистого перовскитоподобного титаната $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ 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 $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ 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 $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ 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 $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с влажной атмосферой в изотермических условиях (25 ^oC) образуется фаза состава $H_{0,62}K_{1,38}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 1,07\ H_2O$.
7. Экспериментально определены тепловые эффекты интеркаляции и ионного обмена при взаимодействии $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ 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).

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Зверевой И.А., заведующему кафедрой д.х.н., проф. Тойкка А.М., всему коллективу ресурсного центра «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и в частности, к.х.н. Числову М.В., Мышенкову М.С., коллективу лаборатории «Термодинамико-кинетические исследования наноструктурированных систем и материалов» и в частности, к.х.н. Родионову И.А., к.х.н. Силюкову О.И., а также коллективу кафедры Химической Термодинамики и Кинетики.

Особую благодарность автор выражает Ресурсным Центрам СПбГУ: «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и МРЦ «Нанотехнологии».

Список литературы

[1] C. Moure and O. Peña, “Recent advances in perovskites: Processing and properties,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 43, pp. 123–148, 2015.

[2] J. Shi and L. Guo, “ABO_3-based photocatalysts for water splitting,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 592–615, 2012.

[3] A. S. Verma, V. K. Jindal, “ABX_3-type oxides and halides: their structure and physical properties,” in *Perovskites: Structure, Properties and Uses. Nova Science Publishers, Inc.*, vol. 176, 2010, pp. 463–479.

[4] Zhang J, Xie K, Gan Y, Wu GJ, Ding B, Zhang Y, “Composite titanate cathode enhanced with in situ grown nickel nanocatalyst for direct steam electrolysis,” *J Chem*, vol. 38, pp. 3434–3442, 2014.

[5] V. Jeyalakshmi, R. Mahalakshmy, K. R. Krishnamurthy, and B. Viswanathan, “Strontium titanates with perovskite structure as photo catalysts for reduction of CO_2 by water: Influence of co-doping with N, S and Fe,” *Catal. Today*, vol. 300, pp. 152–159, 2018.

[6] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, and H. Arakawa, “Direct Splitting of Water Under Visible Light Irradiation with an Oxide Semiconductor Photocatalyst light irradiation with an oxide,” vol. 704, no. 2000, pp. 4–7, 2016.

[7] Z. Zhang, C. Guo, H. Suo, X. Zhao, N. Zhang, and T. Li, “Thermometry and up-conversion luminescence of Yb^{3+} –Er^{3+} co-doped $Na_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = Gd, La) phosphors,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 18828–18834, 2016.

[8] T. W. Chiu, M. X. Lin, H. Y. Shih, B. Y. Hwang, H. Y. Chang, and Y. M. Wang, “Preparation and performance of $PrLaNiO_4$ and $(La_{0.75}Sr_{0.2}Ba_{0.05})_{0.175}Ce_{0.825}O_{1.891}$ composite cathode material by solid state reaction for IT-SOFCs,” *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. S700–S704, 2017.

[9] J. Sunarso, S. S. Hashim, N. Zhu, and W. Zhou, “Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 61, pp. 57–77, 2017.

[10] H. A. Hopper, E. J. Wildman, D. E. Macphee, F. Sher, C. Ritter, M. Lledos, G. Stenning, and A. C. McLaughlin, “An investigation of the electronic, structural and magnetic properties of the ruddlesden-popper phase Sr_3RuCoO_7,” *J. Solid State Chem.*, vol. 253, , pp. 313–317, 2017.

[11] M. I. H. Ansari, A. Qurashi, and M. K. Nazeeruddin, “Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 35, pp. 1–24, 2018.

[12] M. A. Riza, M. A. Ibrahim, U. C. Ahamefula, M. A. Mat Teridi, N. Ahmad Ludin, S. Sepeai, and K. Sopian, “Prospects and challenges of perovskite type transparent conductive oxides in photovoltaic applications. Part II – Synthesis and deposition,” *Sol. Energy*, vol. 139, pp. 309–317, 2016.

[13] M. Petrović, V. Chellappan, and S. Ramakrishna, “Perovskites: Solar cells & engineering applications - materials and device developments,” *Sol. Energy*, vol. 122, pp. 678–699, 2015.

[14] S. N. Ruddlesden and P. Popper, “The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure,” *Acta Crystallogr.*, vol. 11, no. 1, pp. 54–55, 1958.

[15] M. K. A. Bednorz J.G., “Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system,” *J. Phys. Condesed Matter*, vol. 64, no. 2, pp. 189–193, 1986.

[16] Sato M., Toda, K., Watanabe, J., Uematsu, “Structure determination and silver ion conductivity of layered perovskite compounds $M_2La_2Ti_3O_{10}$ (M=K and Ag),” *J. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 640,

1993.

[17] Морозов М.И., Гусаров В.В., “Синтез соединений типа $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$ в системе $Bi_4Ti_3O_{12}$ – $BiFeO_3$,” *Неорганические материалы*, vol. 38, no. 7, pp. 861–872, 2002.

[18] K. Toda, T. Suzuki, and M. Sato, “Synthesis and high ionic conductivity of new layered perovskite compounds, $AgLaTa_2O_7$ and $AgCa_2Ta_3O_{10}$.,” *Solid State Ionics*, vol. 93, no. 1, pp. 177–181, 1997.

[19] C. Bohnke, O. Bohnke, and J. L. Fourquet, “Electrochemical Intercalation of Lithium into $LiLaNb_2O_7$,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 1151–1158, 1997.

[20] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, “Synthesis, Proton Exchange, and Topochemical Dehydration of New Ruddlesden–Popper Tantalates and Titanotantalates,” *J. Solid State Chem.*, vol. 155, no. 1, pp. 46–54, Nov. 2000.

[21] M. Sato, J. Abo, T. Jin, and M. Ohta, “Structure and ionic conductivity of $MLaNb_2O_7$ (M = K, Na, Li, H),” *J. Alloys Compd.*, vol. 192, no. 1–2, pp. 81–83, 1993.

[22] M. Sato, J. Watanabe, and U. Kazuyoshi, “Crystal Structure and Ionic Conductivity of a Layered Perovskite $AgLaNb_2O_7$” *J. Solid State Chem.*, vol. 107, no. 2, pp. 460–470, 1993.

[23] V. Thangadurai and W. Weppner, “Mixed potential protonic-electronic conductivity in the Dion-Jacobson-type layered perovskites in hydrogen-containing atmosphere and their application in ammonia sensors,” *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4, pp. 175–183, 2004.

[24] J. Choi, X. Zhang, and J. B. Wiley, “Building alkali-metal-halide layers within a perovskite host by sequential intercalation: $(A_2Cl)LaNb_2O_7$ (A = Rb, Cs).,” *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 11, pp. 4811–6, 2009.

[25] M. Machida, K. Miyazaki, S. Matsushima, and M. Arai, “Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates, $MLnTa_2O_7$ (M = Cs, Rb, Na, and H; Ln = La, Pr, Nd, and Sm),” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 6, p. 1433, 2003.

[26] H. Fukuoka, T. Isami, and S. Yamanaka, “Superconductivity of Alkali Metal Intercalated Niobate with a Layered Perovskite Structure.,” *Chem. Lett.*, no. 8, pp. 703–704, 1997.

[27] S. Takayanagi and S. Ogawa, “Superconducting properties of Layered Perovskite $KCa_2Nb_3O_{10}$ and $KLaNb_2O_7$,” *Solid State Ionics*, vol. 103, no. 4, pp. 215–217, 1997.

[28] K. Toda, T. Honma, and M. Sato, “Unusual concentration quenching of europium luminescence in new layered perovskite compound, $RbLa_{1-x}Eu_xTa_2O_7$ ($0 \le x \le 1$),” *J. Lumin.*, vol. 71, no. 1, pp. 71–75, 1997.

[29] M. Richard, L. Brohan, and M. Tournoux, “Synthesis, Characterization, and Acid Exchange of the Layered Perovskites: $A_2Nd_2Ti_3O_{10}$,” *J. Solid State Chem.*, vol. 112, pp. 345–354, 1994.

[30] K. Toda, J. Watanabe, and M. Sato, “Crystal structure determination of ion-exchangeable layered perovskite compounds, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ and $Li_2La_2Ti_3O_{10}$,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 31, no. 11, pp. 1427–1435, 1996.

[31] J.M. Longo, H.S. Horowitz and L.R. Clavenna, in *Solid State Chemistry*, 1980.

[32] L. L. Zhang, M. Ji, H. Wang, L. De Lu, X. Yang, and X. Wang, “Stearic acid sol-gel synthesis of ultrafine-layered $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ at low temperature and its acid-exchanging property,” *Mater. Lett.*, vol. 60, pp. 3100–3103, 2006.

[33] N. Zhang, J. Zheng, J. Gao, Y. Wu, R. Zhang, T. Li, and C. Guo, “DFT calculation, electric and luminescent property of titanate solid state electrolytes based red emitting phosphor $A_2La_2Ti_3O_{10}:Eu^{3+}$(A = Na, K),” *Dye. Pigment.*, vol. 136, pp. 601–611, 2017.

[34] D. V. Dharmadhikari and A. a. Athawale, “Studies on structural and optical properties of rare earth copper oxides synthesized by template free hydrothermal method,” *Mater. Sci. Eng. B*

Solid-State Mater. Adv. Technol., vol. 229, pp. 70–78, 2018.

[35] Y. Huang, J. Wu, Y. Wei, J. Lin, and M. Huang, "Hydrothermal synthesis of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ and photocatalytic splitting of water," *J. Alloys Compd.*, vol. 456, pp. 364–367, 2008.

[36] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, "Perovskites by Design : A Toolbox of Solid-State Reactions," *Society*, pp. 1455–1471, 2002.

[37] K. G. S. Ranmohotti, E. Josepha, J. Choi, J. Zhang, and J. B. Wiley, "Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties.," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 4, pp. 442–60, 2011.

[38] M. Sato, "Structure examination of $NaLaNb_20_7$ synthesized by soft chemistry," vol. 57, pp. 285–293, 1992.

[39] Wiley J. B., Mahler C. H., Cushing B. L., Lalena J. N., *Mater. Res. Bull.*, vol. 33, p. 1581, 1998.

[40] J. Gopalakrishnan and V. Bhat, "$A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = potassium or rubidium; Ln = lanthanum or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange," *Inorg. Chem.*, vol. 26, no. 26, pp. 4299–4301, 1987.

[41] K. Hyeon and S. Byeon, "Synthesis and Structure of New Layered Oxides , $M(II)La_2Ti_3O_{10}$ (M = Co , Cu , Zn)," vol. 10, no. 10, pp. 352–357, 1999.

[42] Y. Huang, J. Wu, Y. Wei, S. Hao, M. Huang, and J. Lin, "Synthesis and photocatalytic activity of hydrated layered perovskite $K_{2-x}La_2Ti_{3-x}Nb_xO_{10}$ (x=0-1) and protonated derivatives," *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 5, pp. 437–440, 2007.

[43] M. J. Geselbracht, H. K. White, J. M. Blaine, M. J. Diaz, J. L. Hubbs, N. Adelstein, and J. a. Kurzman, "New solid acids in the triple-layer Dion–Jacobson layered perovskite family," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 3, pp. 398–406, 2011.

[44] L. M. Nunes, V. D. a. Cardoso, and C. Airoldi, "Layered titanates in alkaline, acidic and intercalated with 1,8-octyldiamine forms as ion-exchangers with divalent cobalt, nickel and copper cations," *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, no. 6, pp. 1089–1096, 2006.

[45] A. J. Jacobson, J. W. Johnson, and J. T. Lewandowski, "Intercalation of the layered solid acid $HCa_2Nb_30_{10}$ by organic amines," *Mat. Res. Bull.*, vol. 22, no. 1, pp. 45–51, 1987.

[46] M. A. Bizeto and V. R. L. Constantino, "Layered $H_2K_2Nb_6O_{17}$ exfoliation promoted by n-butylamine," *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, no. 12, pp. 1811–1820, 2004.

[47] K. Kawashima, M. Hojamberdiev, S. Chen, K. Yubuta, H. Wagata, K. Domen, and K. Teshima, "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.*, vol. 432, pp. 250–258, 2017.

[48] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, "$KLnTiO_4$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy): A New Series of Ruddlesden–Popper Phases Synthesized by Ion-Exchange of $HLnTiO_4$," *J. Solid State Chem.*, vol. 161, no. 2, pp. 225–232, 2001.

[49] J. Gopalakrishnan, T. Sivakumar, K. Ramesha, V. Thangadurai, and G. N. Subbanna, "Transformations of Ruddlesden-Popper Oxides to New Layered Perovskite Oxides by Metathesis Reactions," *Chem. Phys.*, no. 9, pp. 6237–6241, 2000.

[50] G. Lagaly, "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds," *Solid State Ionics*, vol. 22, p. 43, 1986.

[51] M. Ogawa, K. Saito, and M. Sohmiya, "A controlled spatial distribution of functional units in the two dimensional nanospace of layered silicates and titanates," *Dalt. Trans.*, vol. 43, pp. 10340–10354, 2014.

[52] R. A. McIntyre , A. U. Falster , S. C. Li, W. B. Simmons, C. J. O'Connor, J. B. Wiley, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, p. 217, 1998.

[53] J. H. Choy , J. Y. Kim , I. Chung, "Neutron diffraction and X-ray absorption spectroscopic analyses for lithiated Aurivillius-type layered perovskite oxide, $Li_2Bi_4Ti_3O_{12}$,"*J. Phys. Chem.*, vol. 105, pp. 7908-7912, 2001.

[54] V. Chevallier, G. Nihoul, and V. Madigou, "Exfoliated nanoplatelets of an Aurivillius phase, $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$: Characterisation by X-ray diffraction and by high-resolution electron microscopy," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 3, pp. 439–449, 2008.

[55] G. Corbel and J. P. Attfield, "Anion Rearrangements in Fluorinated $Nd_2CuO_{3.5}$," no. 9, pp. 189–195, 2003.

[56] R. K. Li, C. Greaves, "Double-layered ruthenate $Sr_3Ru_2O_7F_2$ formed by fluorine insertion into $Sr_3Ru_2O_7$," Phys. Rev., vol. 62, p. 3811, 2000.

[57] E. A. Josepha, J. B. Wiley, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, p. 1148, 2009.

[58] Sr, Ibi, O. Cacu, S. Hwang, N. Park, D. Kim, and J. Choy, "Charge Transfer – Tc Relation in the Superconducting Intercalates $IBi_2Sr_2CaCu_2O_y$," vol. 73, no. 138, pp. 66–73, 1998.

[59] A. J. Jacobson, J. W. Johnson, and J. T. Lewandowski, "Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of $K[Ca_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}]$," *Inorg. Chem.*, vol. 24, p. 3729, 1985.

[60] S. Uma, J. Gopalakrishnan, "Polymerization of aniline in layered perovskites," *Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 175–179, 1995.

[61] D. Chen, "Topochemical Conversion of Inorganic – Organic Hybrid Compounds into Low-Dimensional Inorganic Nanostructures with Smart Control in Crystal-Sizes and Shapes," in *Crystallization and Materials Science of Modern Artificial and Natural Crystals*, no. 1, 2013, pp. 99–138.

[62] S. Tahara, "Preparation of inorganic-organic hybrids via intercalation and grafting reactions of protonated forms of ion-exchangeable layered perovskites," 2007.

[63] Y. Huang, J. Wu, T. Li, S. Hao, and J. Lin, "Synthesis and photocatalytic properties of $H_2La_2Ti_3O_{10}/TiO_2$ intercalated nanomaterial," *J. Porous Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 55–59, 2006.

[64] J. M. Chen, S. C. Chang, R. S. Liu, J. M. Lee, M. Park, and J. H. Choyand, "Hole Distribution of Intercalated Cuprates Using x-ray Absorption Spectroscopy," vol. 43, no. 3, pp. 642–650, 2005.

[65] Z. Peng, X. Xing, and X. Chen, "Preparation and structure of a new layered organic–inorganic hybrid between the protonated form of a perovskite $Bi_2SrTa_2O_9$ and tetraphenylporphyrin by the intercalation behavior," *J. Alloys Compd.*, vol. 425, no. 1–2, pp. 323–328, 2006.

[66] M. Toda, K., Watanabe, J., Sato, "Crystal structure determination of ion-exchangeable layered perovskite compounds, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ and $Li_2La_2Ti_3O_{10}$," *Mater. Res.*, vol. 31, no. 11, pp. 1427–1435, 1996.

[67] S. V. Kohut, A. M. Sankovich, A. V. Blokhin, and I. A. Zvereva, "Low-temperature heat capacity and thermodynamic properties of layered perovskite-like oxides $NaNdTiO_4$ and $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, no. 1, pp. 119–126, Jun. 2013.

[68] Зверева, И.А., Санкович А.М., Миссюль. А. Б. "Термическая устойчивость слоистых перовскитоподобных оксидов $NaNdTiO_4$ и $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$." Журнал Общей Химии, pp. 1076–1082, 2010.

[69] I. Zvereva, A. Sankovich, and A. Missyul, "Particularities of Structure and Stability of Cationic-Ordered Layered Titanates," *Solid State Phenom.*, vol. 170, pp. 190–193, 2011.

[70] V. Thangadurai, a Shukla, and J. Gopalakrishnan, “Proton conduction in layered perovskite oxides,” *Solid State Ionics*, vol. 73, pp. 9–14, 1994.

[71] S. Tani, Y. Komori, S. Hayashi, and Y. Sugahara, “Local environments and dynamics of hydrogen atoms in protonated forms of ion-exchangeable layered perovskites estimated by solid-state 1H NMR,” *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 11, pp. 3357–3364, 2006.

[72] I. Hlanbti, V. Bhat, and J. Gopalakrishnan, “NMR study of fast protonic conduction in layered $HLa_2NbTi_20_{10}\cdot1.5H_2O$,” *Solid State Ionics*, vol. 58, pp. 303–309, 1992.

[73] J. Wu, Y. Huang, T. Li, J. Lin, M. Huang, and Y. Wei, “Synthesis and photocatalytic properties of layered nanocomposite $H_2La_2Ti_3O_{10}/Fe_2O_3$,” *Scr. Mater.*, vol. 54, pp. 1357–1362, 2006.

[74] O. Silyukov, M. Chislov, A. Burovikhina, T. Utkina, and I. Zvereva, “Thermogravimetry study of ion exchange and hydration in layered oxide materials,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 110, no. 1, pp. 187–192, 2012.

[75] Y. Yamada, K. Wada, I. Kagomiya, K. Kakimoto, and H. Ohsato, “Soft-chemical reaction of layered perovskite $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ and its microwave dielectric properties,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, pp. 3049–3052, 2007.

[76] K. Toda, J. Watanabeb, and M. Satob, “Synthesis and ionic conductivity of new layered perovskite compound, $Ag_2La_2Ti_3O_{10}$,” *Solid State Ionics*, vol. 90, pp. 15–19, 1996.

[77] S. Z. Tan, L. C. Ding, Y. L. Liu, Y. S. Ouyang, and Y. Ben Chen, “Synthesis and antibacterial activity of new layered perovskite compounds, $Ag_xNa_{2-x}La_2Ti_3O_{10}$,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 18, pp. 85–88, 2007.

[78] W. Q. Cui et al., "The Synthesis, Characterization and Photocatalytic Property of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ", Advanced Materials Research, Vol. 415-417, pp. 1992-1995, 2012

[79] L. Zhang, W. Zhang, J. Zhu, L. Lu, X. Yang, and X. Wang, “Rapid synthesis of ultrafine $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy) series and its photoactivity,” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, pp. 761–768, 2005.

[80] Y. Yang, Q. Guan-zhou, C. Qi-Yuan, Q. Feng, and Y. Zhou-Lan, “Influence of calcination atmosphere on photocatalytic reactivity of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for water splitting,” vol. 17, pp. 836–840, 2007.

[81] Y. Ya-Hui, C. Qi-Yuan, Y. Zhou-Lan, and L. Jie, “Study on the photocatalytic activity of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ doped with zinc (Zn),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 8419–8424, 2009.

[82] Y. Huang, Y. Wei, S. Cheng, L. Fan, Y. Li, J. Lin, and J. Wu, “Photocatalytic property of nitrogen-doped layered perovskite $K_2La_2Ti_3O_{10}$,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 5, pp. 761–766, 2010.

[83] V. Kumar, Govind, and S. Uma, “Investigation of cation (Sn^{2+}) and anion (N^{3-}) substitution in favor of visible light photocatalytic activity in the layered perovskite $K_2La_2Ti_3O_{10}$.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 189, no. 1–2, pp. 502–8, May 2011.

[84] C. Thaminimulla, “Effect of Chromium Addition for Photocatalytic Overall Water Splitting on Ni– $K_2La_2Ti_3O_{10}$,” *J. Catal.*, vol. 196, no. 2, pp. 362–365, Dec. 2000.

[85] W. Cui, L. Liu, S. Ma, Y. Liang, and Z. Zhang, “CdS-sensitized $K_2La_2Ti_3O_{10}$ composite: A new photocatalyst for hydrogen evolution under visible light irradiation,” *Catal. Today*, vol. 207, pp. 44–49, 2013.

[86] W. Cui, Y. Qi, L. Liu, D. Rana, J. Hu, and Y. Liang, “Synthesis of PbS– $K_2La_2Ti_3O_{10}$ composite and its photocatalytic activity for hydrogen production,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 2, pp. 120–125, 2012.

[87] W. Cui, W. An, L. Liu, J. Hu, and Y. Liang, “A novel nano-sized BiOBr decorated $K_2La_2Ti_3O_{10}$ with enhanced photocatalytic properties under visible light,” *J. Solid State Chem.*, vol. 215, pp.

94–101, Jul. 2014.

[88] W. Cui, D. Guo, L. Liu, J. Hu, D. Rana, and Y. Liang, “Preparation of $ZnIn_2S_4$/ $K_2La_2Ti_3O_{10}$ composites and their photocatalytic H_2 evolution from aqueous Na_2S/Na_2SO_3 under visible light irradiation,” *Catal. Commun.*, vol. 48, no. 3, pp. 55–59, Mar. 2014.

[89] L. Liu, D. M. Guo, W. Q. Cui, J. S. Hu, and Y. H. Liang, “Photocatalytic Hydrogen Evolution from the Splitting of Water over $Cd_{1-x}Zn_xS$/ $K_2La_2Ti_3O_{10}$ Composites under Visible Light Irradiation,” *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 30, no. 5, pp. 928–934, 2015.

[90] Dandan Pang, Jie Gao, Feng Ouyang, Rongshu Zhu and Charlene Xie, “Ion-Exchange of Cu^{2+} Promoted Layered Perovskite $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for Photocatalytic Degradation Chlorobenzene under Simulated Solar Light Irradiation,” *Catalysts*, vol. 7, p. 126, 2017.

[91] A. Pala, R. R. Politi, G. Kurşun, M. Erol, F. Bakal, G. Öner, and E. Çelik, “Photocatalytic degradation of cyanide in wastewater using new generated nano-thin film photocatalyst,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 271, pp. 207–216, 2015.

[92] A. Pala, R. R. Politi, G. Öner, G. Kurşun, F. Bakal, Ö. Canpolat, and E. Çelik, “Nanocoating Thin Film Applications on Water Treatment,” *Mater. Today Proc.*, vol. 2, pp. 271–280, 2015.

[93] K. Kawashima, M. Hojamberdiev, H. Wagata, K. Yubuta, K. Domen, and K. Teshima, “Protonated Oxide, Nitrided, and Reoxidized $K_2La_2Ti_3O_{10}$ Crystals: Visible-Light-Induced Photocatalytic Water Oxidation and Fabrication of Their Nanosheets,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 232–240, 2017.

[94] Y. Wang, X. Lai, X. Lü, Y. Li, Q. Liu, J. Lin, and F. Huang, “Tailoring the photocatalytic activity of layered perovskites by opening the interlayer vacancy via ion-exchange reactions,” *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 8703–8709, 2015.

[95] I. A. Rodionov, E.V. Mechtaeva, A.A. Burovikhina, O. I. Silyukov, M.A. Toikka, I. A. Zvereva, “Effect of protonation on the photocatalytic activity of the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ layered oxide in the reaction of hydrogen production,” *Monatsh Chem.*, vol. 149, no. 2, pp. 475–482, 2018.

[96] Г. А. Кузнецова, “Качественный рентгенофазовый анализ,” *Методические указания*. 2005.

[97] C. X. Hu, P. Liu, and Y. Liu, “High temperature X-ray diffraction studies of the sample heating units,” *Procedia Eng.*, vol. 24, pp. 404–411, 2011.

[98] P. Ramminger, R. Tessadri, R. Krismer, and P. Wilhartitz, “Application of High Temperature X-Ray Diffraction as a tool for material characterisation and product optimisation,” *15" Int. Plansee Semin.*, vol. 4, pp. 216–228, 2001.

[99] B. A. Van Valkenburg and H. F. Mcmurdie, “High-Temperature X-Ray Diffraction Apparatus,” vol. 38, pp. 415–418.

[100] M. E. Brown and P. K. Gallagher, “Vol. 1: Recent Advances, Techniques and Applications,” *Handb. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 1, pp. 1–12, 2008.

[101] M. E. Brown, “Vol. 1: Principles and Practice,” *Handb. Therm. Anal. Calorim.* 1998.

[102] А. Л. Емелина, “Дифференциальная сканирующая калориметрия,” *Методические указания*. 2009.

[103] Руководство по эксплуатации “Сорбционный гравиметрический анализатор TGA Q5000 SA,” 2006.

[104] J. Amow, G., Greedan, “The layered perovskite $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$.,” *J. Acta Crystallogr., Sec. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 54, p. 1053, 1998.

[105] I.A. Rodionov, I.A. Zvereva, “Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions ", *Russ Chem Rev*, vol. 85, no. 3, pp. 248–279, 2016.