

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт Химии СПбГУ

Кафедра химической термодинамики и кинетики

Направление подготовки *Химические науки (Химия)*

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Термогравиметрическое и калориметрическое исследование процессов сорбции воды слоистыми титанатами

Аспирант 4го курса

Уткина Т.Д.

Уровень/ступень образования:

аспирантура

Заведующий кафедрой:

д.х.н., проф. Тойкка А. М.

Научные руководители:

д.х.н., проф. Зверева И. А.

Санкт-Петербург

2018

Содержание

1. ВВЕДЕНИЕ.....	4
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	5
2.1. СТРУКТУРА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	5
2.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	7
2.3. ТРЕХСЛОЙНЫЕ СЛОЖНЫЕ ТИТАНАТЫ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ 20	
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	27
3.1. ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	27
3.2. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ВОДЕ И ВЛАЖНОЙ АТМОСФЕРЕ.....	27
3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ.....	29
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	35
4.1. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	35
4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА ОКСИДОМ $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	36

4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗ $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ПРОМЫВАНИИ $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ ВОДОЙ.....	55
ВЫВОДЫ.....	66
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	68

1. Введение

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 и воздуха. 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 воздухом, большой научный интерес представляет исследование состояния слоистых перовскитоподобных оксидов в водных растворах и во влажной атмосфере.

Так, воздействие 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, во влажной атмосфере является актуальным как в прикладном, так и фундаментальном аспектах.

Целью данной работы является физико-химическое исследование и установление закономерностей протекания процессов гидратации и протонирования слоистого перовскитоподобного титаната $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, происходящих при их взаимодействии с влажной атмосферой, методами термического анализа и калориметрии, включая определение фазового и химического состава полученных соединений.

2. Литературный обзор

2.1. Структура перовскитоподобных соединений

2.1.1. Перовскитоподобные оксиды

Перовскитоподобные оксиды – это 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 $Rm \bar{3} m$ (Рисунок 1).

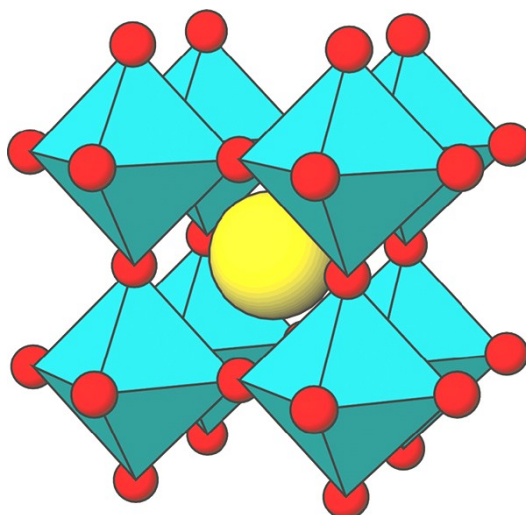


Рисунок 1. Структура перовскита ABX_3

Катионы металлов в А и В позициях расположены в 12- и 6-координированном окружении X-анионов, при этом радиус катиона А больше, чем радиус катиона В. Восемь BX_6 октаэдров с общими вершинами образуют трехмерную структуру кубической ячейки, центром которой являются катионы в позиции А. В октаэдрических позициях могут находиться 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].

Большинство структур перовскита близко к идеальной, однако на практике часто структура некоторых перовскитов претерпевает искажение кристаллической решетки, что, в свою очередь, приводит к понижению симметрии до ортогональной, тетрагональной, моноклинной и триклинной [2].

2.1.2. Слоистые перовскитоподобные оксиды

Слоистые перовскитоподобные оксиды – это класс кристаллических соединений, в которых слой перовскита чередуется со слоем другой структуры. На данный момент известны три типа слоистых перовскитоподобных соединений, различающихся структурой межслоевого пространства: фазы Диона-Якобсона, Ауривиллиуса и Раддлесдена-Поппера.

Такие соединения интересны с исследовательской точки зрения, так как представляют собой универсальные материалы, обладающие широким спектром уникальных свойств, таких как сверхпроводящие свойства, каталитические [3] и фотокаталитические свойства [4], [5], люминесцентные свойства [6], высокая ионная проводимость [7], [8], колоссальное магнетосопротивление [9] и др. А в последнее время стали актуальны работы [10], [11], [12] для использования таких материалов при разработке высокоэффективных фотогальванических элементов.

Фазы Раддлесдена-Поппера

Соединения, относящиеся к фазам Раддлесдена-Поппера, отвечают общей формуле $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (A – катион щелочного, щелочноземельного или редкоземельного металла, B – катион переходного металла), 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 $\frac{1}{2}$.

Впервые структуры такого состава были открыты и исследованы в 1950-х годах для серии соединений $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ [13], которые представляют собой чередование перовскитных блоков октаэдров TiO_6 , связанных вершинами с 12-тикоординированными атомами стронция.

Фазы Ауривиллиуса

Для фаз Ауривиллиуса характерна формула $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+3}$, которая описывает чередование перовскитных слоев со слоями, имеющими структуру флюорита, образованными ионами висмута и кислорода. В связи с этим, фазы Ауривиллиуса зачастую представляют как $(Bi_2O_2)A_{n-1}B_nO_{3n+1}$. Такие соединения интересны проявлением сегнетоэлектрических, полупроводниковых и ферромагнитных свойств, которые, например, характерны для системы оксидов $Bi_4Ti_3O_{12} - BiFeO_3$ [14].

Фазы Диона-Якобсона

Фазы Диона-Якобсона описываются формулой $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, где A' – щелочной металл, A – щелочноземельный или редкоземельный элемент, B – пятивалентный атом. Структура этих соединений включает перовскитные слои, разделенные слоями, в которых находятся только катионы металлов, как правило, щелочных или щелочноземельных.

Фазы Диона-Якобсона являются хорошо изученными и привлекают внимание ученых вследствие использования таких материалов как прекурсоров для получения соединений с заданными свойствами в результате способности интеркалировать воду и органические основания в межслоевое пространство оксидов (процесс интеркаляции) и возможности замещения межслоевых катионов (процесс ионного обмена) [15], [16]. Помимо этого, такие вещества проявляют уникальные физико-химические свойства: ионную проводимость [17], [18], фотокаталитическую активность в реакциях расщепления воды под действие света [19], сверхпроводимость [20], [21] и другие.

2.2. Способы получения перовскитоподобных соединений

Соединения со структурой перовскита могут быть получены практически любым из известных методов синтеза твердых материалов: твердофазным синтезом, золь-гель синтезом, гидротермальным синтезом, синтезом при высоких давлениях, механо-активационным синтезом и другими.

Однако использование различных методов для получения соединений с одинаковым химическим составом может привести к структурам с различной кристаллической симметрией. Кроме того, большинство перовскитоподобных соединений являются многофазными. По этим причинам хорошо контролируемые условия синтеза необходимы не только для получения чистых и хорошо кристаллизованных материалов, но и для стабилизации метастабильных фаз [1].

2.2.1. Твердофазный синтез

Классическим методом 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 вследствие летучести используемых для синтеза веществ. Для учета этого фактора и получения чистого соединения заданного стехиометрического состава реагенты нагревают с использованием избытка летучих компонентов или путем проведения реакции при относительно низких температурах в начале реакции с постепенным нагреванием до высокой.

Слоистый перовскитоподобный оксид $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, как правило, получают путем обычной твердофазной реакции из смеси соответствующих оксидов (Nd_2O_3 , TiO_2) и карбонатов и нитратов калия как источника щелочного элемента. Синтез, как правило, происходит при температуре 1000–1100 °С.

Термическая устойчивость $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ ранее была исследована нашей научной группой [22]–[24]. Было установлено, что сложный оксид $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ сохраняет свою стабильность после термической обработки до 1100°С [24]. Разложение начинает происходить при температуре 1200°С, когда в образце фиксируется наличие фаз $Nd_{2/3}TiO_3$ и $Nd_2Ti_2O_7$. Дальнейшее повышение температуры до 1300°С вызывает накопление этих продуктов разложения. К температуре 1400°С слоистая структура $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ прекращает свое существование. Следовательно, оптимальная температура синтеза – 1100 °С.

Так, например, в статье [25] титанат $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ получали по керамической методике. Стехиометрические количества предварительно прокаленных Nd_2O_3 , TiO_2 и KNO_3 , взятого в 20% избытке, перетирались и прессовались в таблетки, которые помещали в платиновый тигель и прокаливали на воздухе при 1000 °С в течение суток. При этом, как уже отмечалось, 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 сосаждаются в нужных пропорциях, а затем претерпевают разложение путем нагревания [26]. Этот метод позволяет получить более однородную исходную смесь и добиться снижения температуры реакции. Подобные процедуры включают сосаждение 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 [27]. В результате время синтеза снизилось с 11 до 2 часов при снижении температуры с 1100 °C до 800 °C. По сравнению с традиционным твердофазным синтезом золь-гель метод позволил получить частицы меньшего размера с большей удельной площадью поверхности (более 16,97 м²/г).

Авторы статьи [28] 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 °С) 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 [29].

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 [30] $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 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

Традиционный синтез слоистых перовскитоподобных материалов предполагает высокотемпературные твердофазные реакции неорганических солей и оксидов, что исключает возможность получения метастабильных перовскитов. В связи с этим, исследовательские усилия в настоящее время направлены к разработке альтернативных низкотемпературных реакций, которые позволяют синтезировать функциональные метастабильные фазы перовскитов посредством реакций «мягкой» химии.

Физико-химические свойства материала, как правило, задает катионный состав слоистых перовскитоподобных оксидов, следовательно, получение соединений с заданными структурой и химическим составом является одним из актуальных направлений в химии твердофазных соединений.

Одним из актуальных направлений являются низкотемпературные реакции (или реакции «мягкой» химии) в одну или несколько последовательных стадий. Таким образом, удастся «спроектировать» новое соединение, отличающееся от исходной структуры только небольшими фрагментами, что позволяет контролировать состав соединения и определять его физико-химические свойства [31], [32]. Как правило, такие реакции разрабатываются по ретросинтетическому подходу, где сначала определяется конечная структура, а затем подбирается последовательность реакций до образования исходных материалов. Такой подход является мощным инструментом для создания новых соединений с контролируемой структурой и морфологией.

Одними из распространенных реакций «мягкой» химии являются реакции ионного обмена и интеркаляции.

2.2.3.1 Реакции ионного обмена

Наиболее распространенной низкотемпературной реакцией, применяемой для синтеза новых соединений с различными свойствами и структурой на основе слоистых перовскитов, является ионный обмен.

Реакции ионного обмена изначально были открыты для слоистых перовскитоподобных соединений со структурой фаз Диона-Якобсона в результате замещения больших по размеру межслоевых катионов (Cs^+ , Rb^+ , K^+) на катионы с меньшим радиусом (Na^+ , Li^+) (Рисунок 2) в расплаве нитратов соответствующих солей [31].

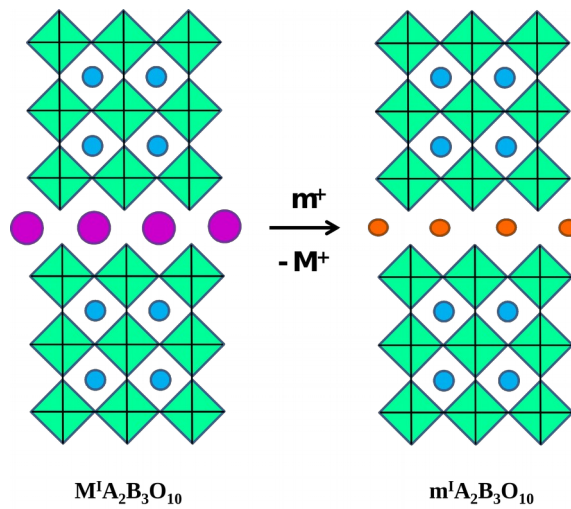


Рисунок 2. Замещение больших по размеру катионов на малые в фазах Диона-Яacobсона

Так, ионный обмен является альтернативным способом синтеза структур с маленькими по размеру катионами в межслоевом пространстве, так как такие соединения очень трудно синтезировать твердофазным методом при температурах $>1000^\circ\text{C}$, так как они являются метастабильными и образуют при данных температурах более устойчивые трехмерные структуры [33].

Поиск новых возможностей для получения метастабильных фаз Диона - Яacobсона привел к ионному обмену катионов щелочных металлов на двухвалентные катионы. Однако, в результате этой реакции менее половины межслоевого пространства оксида оказывается заполненным (Рисунок 3) [34].

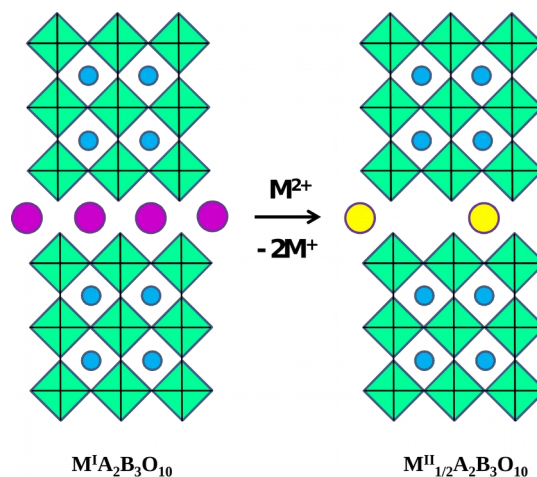


Рисунок 3. Замещение двухвалентных катионов в фазах Диона-Яacobсона

Активное исследование ионообменных свойств слоистых оксидов привело к изучению этих реакций для фаз Раддлесдена-Поппера [35]. В частности, в этих фазах была установлена способность к замещению катионов большого радиуса, таких как Rb^+ ,

K^+ на катионы с меньшим радиусом, например, Na^+ , Li^+ (Рисунок 4) в расплавах соответствующих нитратов [31].

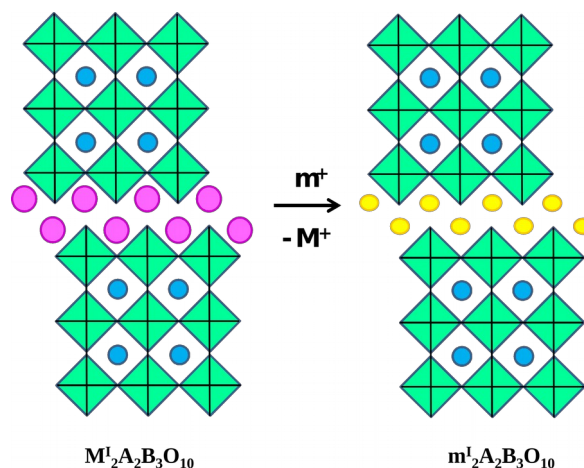


Рисунок 4. Замещение катионов большого радиуса на катионы малого радиуса в фазах Раддлесдена-Поппера

Установлены реакции замещения двух одновалентных катионов в межслоевом пространстве фаз Раддлесдена-Поппера на один двухвалентный (Рисунок 5), при этом фаза Раддлесдена-Поппера переходит в фазу Диона-Якобсона [36].

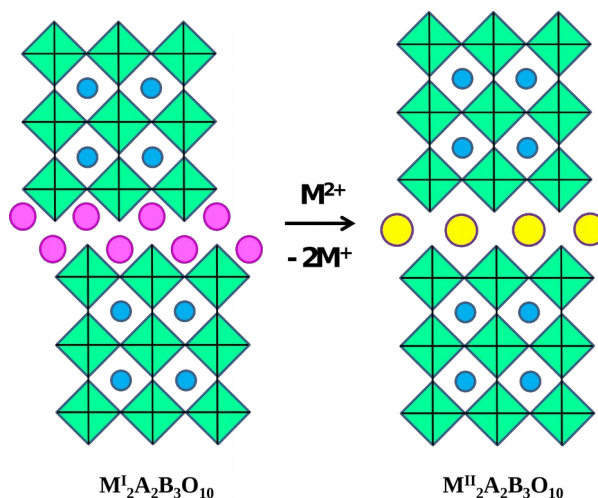


Рисунок 5. Замещение одновалентных катионов на двухвалентные в фазах Раддлесдена-Поппера

Для фаз Диона-Якобсона и Раддлесдена-Поппера стали известны реакции ионного обмена межслоевых катионов на протоны, так называемые реакции протонирования, при обработке исходного слоистого оксида раствором кислоты с образованием «твердых кислот» (Рисунок 6) [25], [35], [37], [38].

Это открытие дало новый толчок исследования слоистых перовскитоподобных оксидов в виду возможности получения новых органо-неорганических гибридов и

расщепления слоев для дальнейшего производства пленок путем реакций интеркаляции органических оснований и спиртов в межслоевое пространство оксида [39], [40], [41].

Помимо этого, частично замещенные и 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 [42].

Известны работы, где получение водород-замещенных форм осуществлялось и в щелочных растворах (Рисунок 6). По своей природе это кислотно-основные реакции с участием межслоевых катионов. Так, авторы статьи [43] 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 аксиальными атомами кислорода перовскитного слоя с образованием слоя со структурой каменной соли. Катионы большего радиуса образуют менее стабильный слой в такой координации.

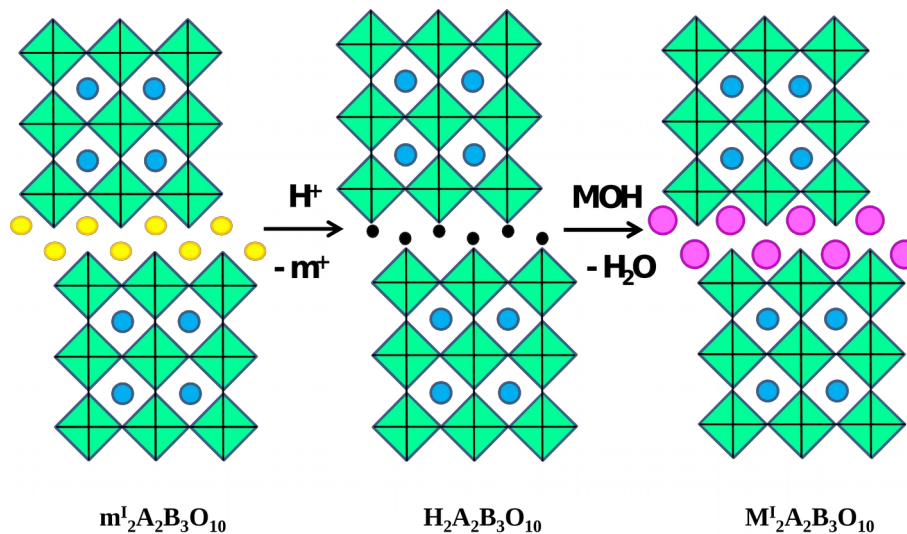


Рисунок 6. Ионный обмен на протоны и последующее их замещение на щелочные и щелочноземельные металлы в щелочном растворе в фазах Раддлесдена-Поппера

Реакции ионного обмена позволяют трансформировать одну перовскитоподобную фазу в другую. Так, и из фазы Раддлесдена-Поппера путем взаимодействия с производными висмута получали фазу Ауривиллиуса. Например, было получено соединение $\text{Bi}_2\text{O}_2[\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ при взаимодействии $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с BiOCl [31]. В результате этого процесса два катиона калия замещаются на слой $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ (Рисунок 7). 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 $\text{PbBiO}_2[\text{LaNb}_2\text{O}_7]$ со структурой фаз Ауривиллиуса.

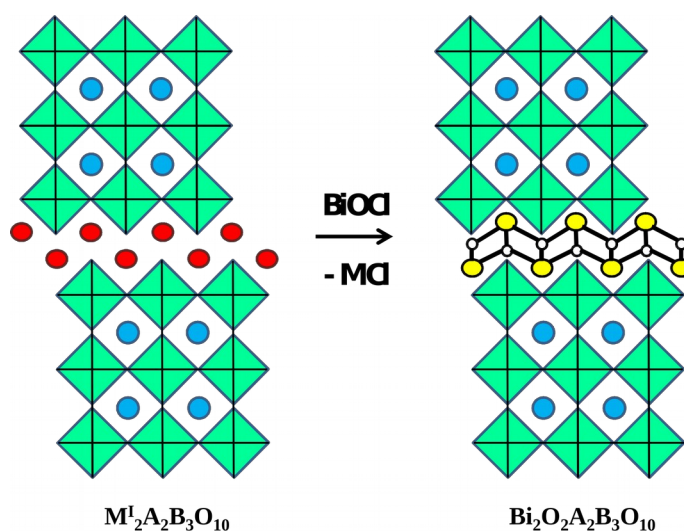


Рисунок 7. Образование фазы Ауривиллиуса из фазы Раддлесдена-Поппера путем ионного обмена с BiOCl

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

2.2.3.2 Реакции интеркаляции

Реакции интеркаляции представляют собой 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 [44].

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 [45].

Выделяют несколько типов реакций интеркаляции – окислительная, восстановительная и интеркаляция нейтральных молекул. Наиболее интересным направлением для получения новых соединений является интеркаляция нейтральных молекул. При этом характерными реакциями являются реакции внедрения в межслоевое пространство молекул воды (процесс гидратации) и органических аминов.

Некоторые из известных перовскитоподобных оксидов, таких как HLaNb_2O_7 , $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 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 [32].

В последнее время в литературе часто описываются исследования реакций интеркаляции в слоистые перовскитоподобные оксиды органических соединений, таких как амины, спирты. При этом, фазы Диона-Якобсона исследованы довольно широко в отличие от фаз Раддлесдена-Поппера, что объясняется более сильной связью перовскитных слоев фаз Диона-Якобсона вследствие большей плотности заряда катионов в межслоевом пространстве [46].

При интеркаляции длинноцепочечных органических оснований в слоистые перовскитоподобные соединения образуются так называемые гибридные органо-неорганические перовскиты, которые стабилизируются силами, возникающими между органическими цепями [44]. 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 *n*-октиламин, образуют устойчивую структуру (Рисунок 8) [40].

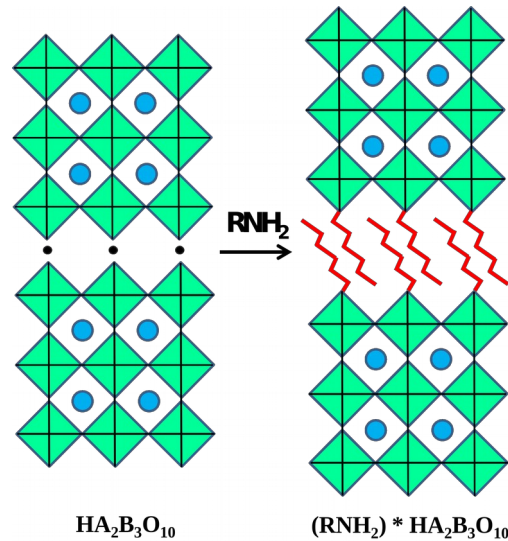


Рисунок 8. Интеркаляция длинноцепочечных органических оснований в структуру перовскитоподобного оксида

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 [41] (Рисунок 9). Это позволяет проводить осаждение монослоев перовскита на твердую подложку из суспензии, что является очень полезным в практическом отношении способом получения тонких пленок.

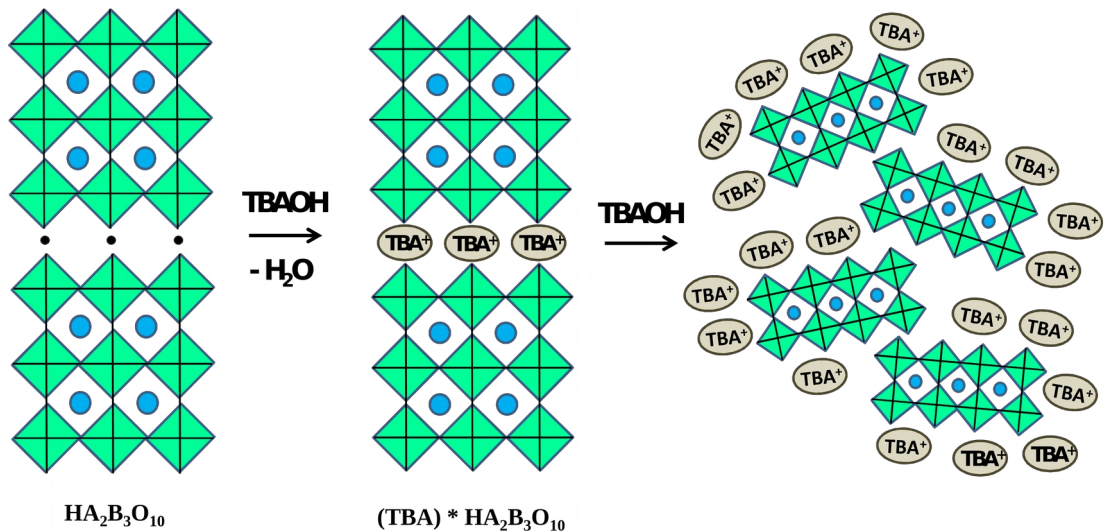


Рисунок 9. Расщепление слоистого оксида при интеркаляции объемных органических оснований

Большое число работ посвящено интеркаляции нейтральных молекул в структуру слоистых перовскитоподобных оксидов.

Самая первая работа в этой области была проведена Якобсоном и соавторами [40]. Слоистые соединения $C_nH_{2n+1}NH_3Ca_2Nb_3O_{10}$ были образованы 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 10).

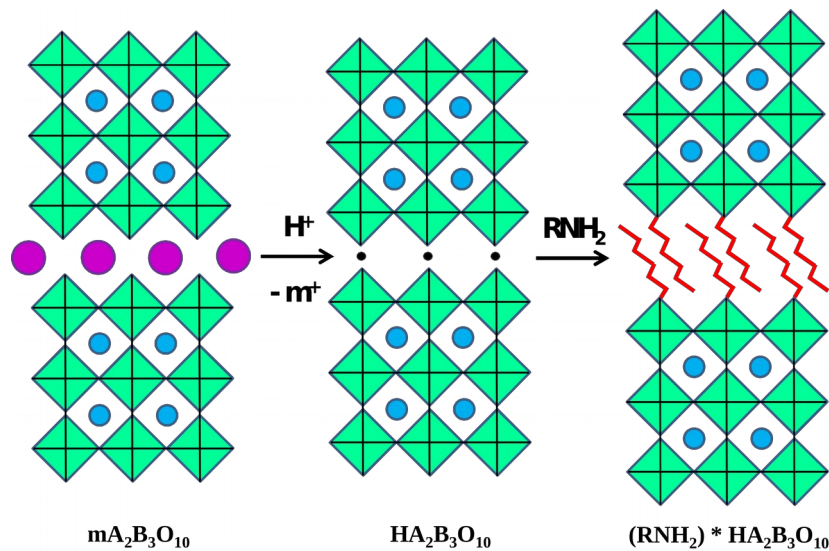


Рисунок 10. Интеркаляция первичных аминов в структуру фаз Диона-Якобсона
 Авторами статьи [47] был использован этот подход для синтеза перовскит-полимерных композитов. Была проведена интеркаляция анилина в структуры $HCa_2Nb_3O_{10}$ и $HCa_2Nb_2MO_9$ ($M = Al, Fe$) с последующим окислением персульфатом аммония, в результате чего в межслоевом пространстве образовался слой полианилина (Рисунок 11).

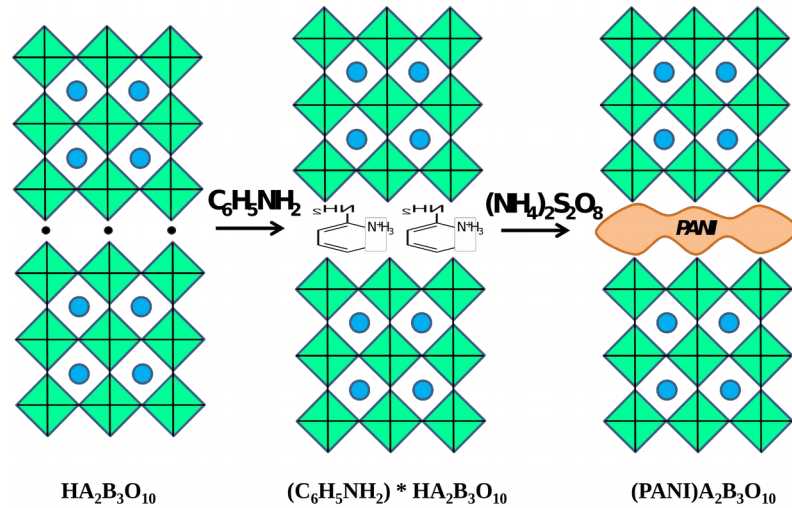


Рисунок 11. Интеркаляция анилина в структуру фаз Диона-Яacobсона с последующей полимеризацией анилина в межслоевом пространстве

Несмотря на активное исследование фаз Диона-Яacobсона, в последнее время стали появляться работы по интеркаляции органических оснований для фаз Раддлесдена-Поппера. Так, было обнаружено, что длинноцепочечные амины могут легко внедряться в структуру слоистых вольфраматов $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ по кислотно-основному механизму [48]. В результате такой интеркаляции возможно дальнейшее расслоение с реорганизацией слоев и образованием нанотрубок и «наносвитков» (Рисунок 12).

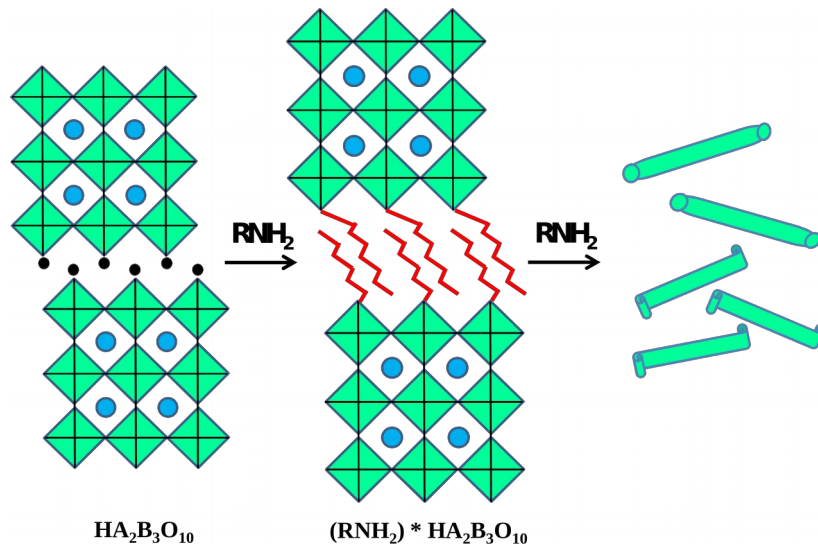


Рисунок 12. Интеркаляция длинноцепочечных аминов в структуру фаз Раддлесдена-Поппера с последующим расслоением

Интеркаляцию н-бутиламина в $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ проводили с использованием трех различных растворителей (безводного ТГФ, смеси ТГФ и воды) [49]. Данные РФА показали, что интеркаляция возможна только в водном растворе. Результаты расчета количества ионов н-бутиламмония в продукте н-бутиламин/вода/ $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и продукте

реакции между $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и н-бутиламмония показали, что примерно половина протонов в H_2LaTi реагирует с н-бутиламином.

$\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ способен также интеркалировать в межслоевое пространство н-гексиламин [50]. Выяснено, что алкильные радикалы н-гексиламина располагаются в межслоевом пространстве под углом 45° к перовскитному слою.

2.3. Трехслойные сложные титанаты: особенности структуры и свойств

2.3.1. Структура слоистого оксида $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Слоистый перовскитоподобный оксид $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ был получен и исследован в 1990-ые годы в результате активного изучения высокой ионной проводимости фаз Раддлесдена-Поппера [43]. В настоящее время структура этого соединения является достаточно хорошо изученной. Рисунок 13 демонстрирует расширенную элементарную ячейку для $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

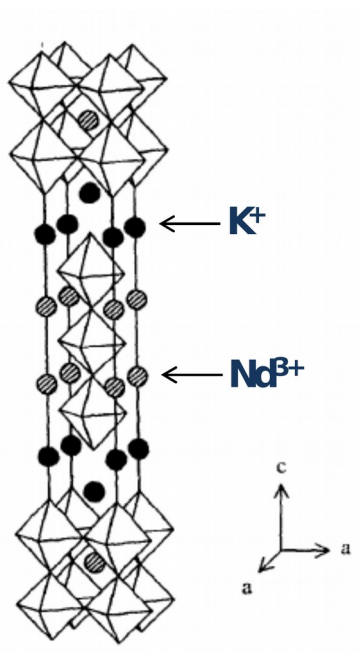


Рисунок 13. Расширенная элементарная ячейка $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Проведенное уточнение структуры показало, что оксиды $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ кристаллизуются в тетрагональной структуре, сходной со структурой $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 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 $[\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$, чередующихся между собой и разделенных катионами щелочного металла, в

данном случае катионами калия, между слоями. Параметр решетки c ($\approx 30\text{\AA}$) указывает на смещение смежных перовскитных слоев на $\frac{1}{2}$. Катион неодима находится в центре перовскитной решетки и характеризуется 12-координированным окружением. Катион щелочного металла находится в межслоевом пространстве и, как правило, 9-координированный [35].

2.3.2. Процессы гидратации и ионного обмена трехслойных титанатов

Большое количество работ посвящено получению протонированных форм слоистых перовскитоподобных титанатов из растворов кислот путем ионного обмена [51], [52]. Такие водород-замещенные соединения могут обладать интересными физико-химическими свойствами, такими, как протонпроводящие свойства [51], [53], фотокаталитические свойства [54]. Протонированные соединения активно реагируют с аминами, спиртами и прочими органическими основаниями [40], [39], что открывает широкие возможности для модификации свойств слоистых оксидов. Поэтому разработка методики получения протонированных форм слоистых оксидов представляет собой важную задачу.

Как правило, при взаимодействии слоистого оксида с водным раствором минеральных кислот образуются полностью замещенные соединения вида $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [27], [49], [25]. В свою очередь, протонированные формы могут подвергаться процессам гидратации. Так, например, в статье [25] авторами получена протонированная гидратированная форма $\text{H}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с 1М HNO_3 в течение двух дней.

Помимо полностью замещенных соединений возможно образование частично замещенных соединений вида $\text{H}_x\text{A}_{2-x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и протонированных гидратированных форм $\text{H}_x\text{A}_{2-x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, исследованию которых не уделено достаточного внимания.

Ранее нашей научной группой уже изучалось поведение в водных растворах таких слоистых оксидов как NaLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{La}$) и ANdTa_2O_7 ($\text{A} = \text{Na}, \text{Cs}, \text{H}$) [55]. Установлено, что слоисты титанат NaLnTiO_4 при взаимодействии с водой склонен к ионному обмену и гидратации, в результате чего образуется интеркалированная частично замещенная форма $\text{H}_x\text{Na}_{1-x}\text{LnTiO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Соединения ANdTa_2O_7 устойчивы к ионному обмену, но способны интеркалировать воду в межслоевое пространство с образованием соединений $\text{ANdTa}_2\text{O}_7 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

На данный момент количество проведенных исследований по изучению устойчивости слоистых титанатов во влажной атмосфере очень мало. Однако эти данные представляют значимый интерес для использования этих оксидов в условиях технологического процесса и подбора оптимальных условий их хранения. Так, ранее считалось, что трехслойные титанаты на воздухе способны только гидратироваться, как об этом пишут авторы статьи [25], где изучалась способность $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ к интеркаляции при комнатной температуре во влажной атмосфере. Согласно представленным в статье данным 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.

Однако, помимо процессов гидратации, слоистые титанаты на воздухе могут быть склонны к замещению межслоевых катионов на протоны, что может непосредственно отразиться на свойствах соединений. В связи с этим, исследование поведения трехслойных титанатов во влажной атмосфере является актуальным.

2.3.3. Фотокаталитические свойства трехслойных титанатов

Среди многообразия физико-химических свойств трехслойных перовскитоподобных титанатов выделяют высокую фотокаталитическую активность в реакциях разложения органических загрязнителей и расщепления воды под действием солнечного света. В связи с этим, в литературе приводится большое количество исследований этих соединений как перспективных фотокатализаторов. Как правило, работы направлены на увеличение фотокаталитической активности трехслойных титанатов в реакциях разложения органических красителей и воды под действием света, а также подбор оптимальных условий их эксплуатации.

- **Допирование трехслойных титанатов**

Активные исследования в области фотокатализа привели к разработке новых соединений путём модифицирования их структуры. Одним из самых распространенных методов увеличения фотокаталитической активности и, по сей день, лучших методов является допирование металлов в структуру соединения. Известны работы по допированию $K_2La_2Ti_3O_{10}$ цинком из раствора $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в разных мольных соотношениях [56], азотом из аммиачного раствора с дальнейшим прокаливанием в

атмосфере аргона [57]. Обнаружено, что такие допированные соединения проявляют высокую фотокаталитическую активность при облучении ультрафиолетовым светом.

Актуальными являются работы по увеличению фотокаталитической активности путем добавления третьего компонента к допированному соединению. Так, в работе [58] авторы исследовали увеличение фотокаталитической активности $\text{Ni-K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 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 $\text{Cr:Ni} = 1:6$ 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 рассматриваемых соединений. Так, например, авторами статьи [50] из $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ионным обменом получали протонированную форму $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Полученное соединение подвергали взаимодействию с золей TiO_2 , приготовленным в 1М соляной кислоте в молярном соотношении 0,25. Увеличение фотокаталитической активности при разложении метилоранжа наблюдается в ряду: $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}/\text{TiO}_2$ (72%) > TiO_2 > $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (3%).

В случае композитных материалов на основе оксида железа фотокаталитическое разложение метилоранжа под действием видимого света возрастает в ряду: $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (2% разложившегося метилоранжа) < Fe_2O_3 < TiO_2 < $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}/\text{Fe}_2\text{O}_3^*$ (полученный гидротермальным методом) < $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (77% разложившегося метилоранжа) [54].

Научной группой из Китая были получены такие композиты, как $\text{CdS}/\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [59], $\text{PbS}/\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [60], $\text{BiOBr}/\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [61], $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [62], $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [63], 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 $\text{CuO}/\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ получали ионным обменом оксида $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в растворе, содержащем ионы меди, с последующим прокаливанием при различных температурах [64]. В результате исследования фотокаталитического разложения хлорбензола было установлено, что наибольшая степень деградации загрязнителя достигается при прокаливании соединения при $500\text{ }^\circ\text{C}$, 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 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, синтезированной на подложке кремния в буфером растворе CeO_2 по методу золь-геля [65]. 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 [66] разложение метиленового синего производилось с помощью тонких пленок на основе $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}$ и Dy). Максимальная степень разложения (99,87%) достигнута при использовании пленки на основе $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и 98% - для соединений $\text{K}_2\text{La}_{1,1}\text{Gd}_{0,9}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_2\text{La}_{1,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, используемых в одинаковых условиях при облучении светом интенсивностью 750 Вт/ м^2 и pH раствора 10.

2.3.4. Влияние протонирования и гидратации на фотокаталитические свойства

Процессы, протекающие в объеме структуры, такие, как интеркаляция и протонирование, способны оказывать существенное влияние на фотокаталитическую активность слоистых титанатов. Так, обнаружено, что некоторые протонированные формы способны проявлять высокую фотокаталитическую активность. В статье [37] из $\text{K}_{2-x}\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10}$ ионным обменом получали $\text{H}_{2-x}\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10}$. Оказалось, что все образцы $\text{H}_{2-x}\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10}$ ($\text{H}_{1,9}\text{La}_2\text{Ti}_{2,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{10}$ – 98,6 мкл/ч), проявляют большую активность по сравнению с $\text{K}_{2-x}\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10}$ ($\text{K}_{1,9}\text{La}_2\text{Ti}_{2,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{10}$ показал 58,2 мкл/ч).

Авторами статьи [67] азотированием $K_2La_2Ti_3O_{10}$ в потоке аммиака при температуре 800 °С 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 0,1М HCl получали протонированные формы полученных соединений. Исследование фотокаталитического окисления воды под действием света в видимой области для протонированных форм показало, что протонированный и повторно окисленный $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 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 загрязнителей может играть межслоевое пространство слоистых оксидов. Например, в работе [68] 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 [69]. 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 14).

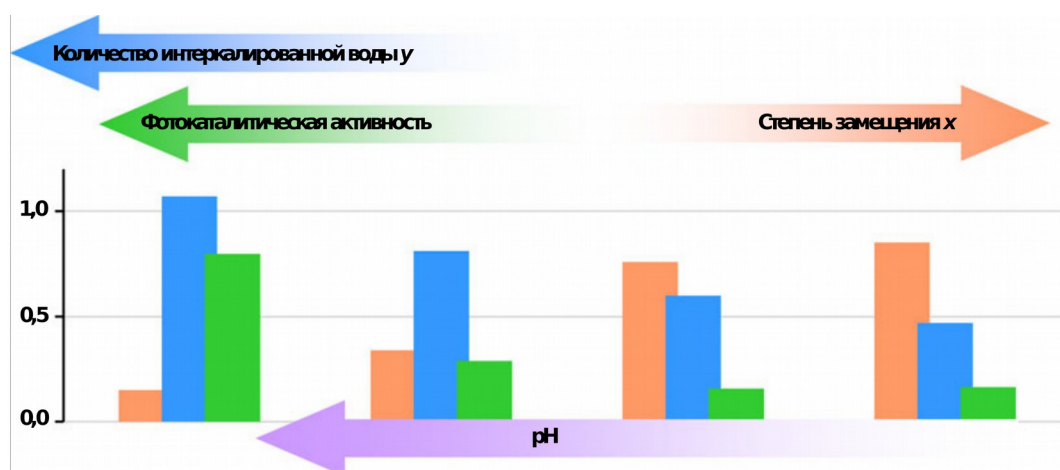


Рисунок 14. Зависимость фотокаталитической активности $K_2La_2Ti_3O_{10}$ от степени замещения x и количества интеркалированной воды y

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 ($pH \geq 11$).

Согласно проведенным ранее исследованиям, слоистый перовскитоподобный титанат $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ проявляет высокую фотокаталитическую активность (113 мкл/ч) в ряду соединений $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) в реакции выделения водорода из их водно-спиртовых суспензий при облучении УФ-светом [70]. В работе показано, что способность к интеркаляции воды в межслоевое пространство существенно влияет на скорость фотоиндуцированного выделения водорода и является решающим фактором, приводящим к высокой фотокаталитической активности.

Поскольку количество интеркалированной воды и степень замещения на протоны влияют на фотокаталитические свойства оксидов данного класса, важно установить в каком состоянии находится фотокатализатор во влажной атмосфере, являющейся ключевым из условий его хранения и эксплуатации.

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 влагой воздуха, что, несомненно, представляет важное значение как в прикладном, так и фундаментальном аспектах.

3. Экспериментальная часть

3.1. Твердофазный синтез слоистого перовскитоподобного оксида $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

Слоистый перовскитоподобный оксид $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ был синтезирован твердофазным методом из оксидов Nd_2O_3 , TiO_2 и карбоната щелочного металла K_2CO_3 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 (1):



Карбонат щелочного металла был взят с 40% избытком для компенсации его потери при прокаливании вследствие испарения. Навески реагентов взвешивались с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ 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 6 часов при температуре 1100 °С.

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

3.2. Изучение процессов, протекающих в воде и влажной атмосфере

3.2.1. Промывание $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в потоке воды

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.

3.2.2. Взаимодействие интеркалированных протонированных соединений с водяным паром

Устойчивость интеркалированных протонированных соединений – продуктов взаимодействия $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водой – изучали во влажной атмосфере с помощью гравиметрического сорбционного анализатора TGA Q5000SA (TA Instruments). Экспериментальные кривые получены в условиях ступенчато изменяющейся влажности в диапазоне 0-95-0% с шагом 5% в течение двух часов на каждом участке. Навеска исследуемого образца массой 3-4 мг, помещалась в камеру влажности, поддерживающей одинаковые условия для образца и образца сравнения на протяжении всего эксперимента.

3.2.3. Взаимодействие $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с водяным паром

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), близкой к 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 СаО 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 ТАМ 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

В данной 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 $CuK\alpha$. Все дифрактограммы соединений снимались в диапазоне углов $2\theta = 3-60^\circ$.

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

В представленной 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 $5^\circ/\text{мин}$. Дифрактограммы исследуемых соединений снимались в диапазоне углов $2\theta = 10-60^\circ$,

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

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

3.3.3. Методы термического анализа

В данной 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 СаО 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

В представленной 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 перовскитоподобного титаната $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с 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

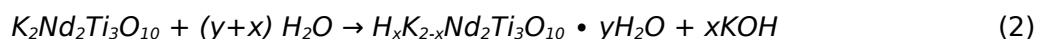
исследовались в инертной атмосфере (при продувке аргоном со скоростью 100 мл/мин) со скоростью нагрева 10 К/мин в диапазоне температур 30-800°C.

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. Силукова 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.

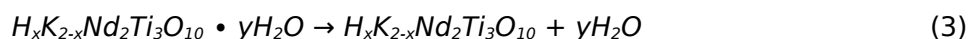
Таким образом, обратные процессы – интеркаляцию и протонирование – можно описать следующей реакцией (2):



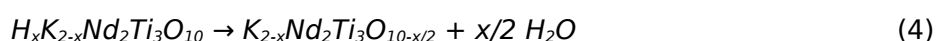
Согласно проведенным исследованиям обнаружено, что выделение воды из межслоевого пространства всегда происходит при более низкой температуре, чем разложение частично замещенного соединения.

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 °С. 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.

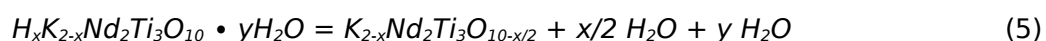
Таким образом, при нагревании соединения участок потери массы при низких температурах характеризует деинтеркаляцию воды в соответствии с реакцией (3) (Рисунок 15):



Следующий участок потери массы при более высоких температурах свидетельствует о разложении протонированного соединения (Рисунок 19) в соответствии с реакцией (4):



Таким образом, разложение частично замещенной протонированной формы можно представить следующей реакцией (5):



Степень замещения катионов щелочного металла на протоны рассчитывается по следующей формуле (6):

$$x = \frac{M[\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]}{\frac{\alpha \cdot M[\text{H}_2\text{O}]}{2} + M[\text{K}] + \frac{M[\text{K}]}{2}} \quad (6)$$

где M – молекулярная масса вещества, а α определяется соотношением масс образующегося в ходе нагрева твердого продукта к выделенной воде в результате разложения протонированного соединения (7):

$$\alpha = \frac{m[\text{K}_{2-x}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10-x/2}]}{m \frac{x}{2} \text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

где $m \frac{x}{2} \text{H}_2\text{O}$ – потеря массы, отвечающая выделению воды при разложении протонированной формы в результате нагревания образца.

Количество интеркалированной воды, в свою очередь, определяется по формуле (8):

$$y = \frac{x \cdot m[y \text{H}_2\text{O}]}{m \left[\frac{x}{2} \text{H}_2\text{O} \right] \cdot 2} \quad (8)$$

где $m[y \text{H}_2\text{O}]$ – потеря массы в результате деинтеркаляции воды из межслоевого пространства.

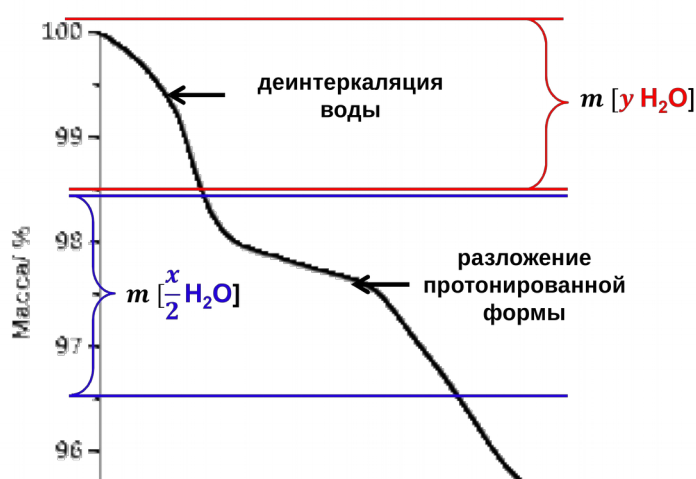


Рисунок 15. Участки потери массы на термогравиметрической кривой, отвечающие деинтеркаляции и депротонированию

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

В данной 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 $-50-300^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона.

Синхронный термический анализ

Применение синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометром, дает возможность определения состава выделяющихся газов и температурных интервалов 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 $40-1000^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона.

3.3.4. Исследование сорбции влаги образцом

Динамический сорбционный анализ

С целью исследования поведения образцов во влажной атмосфере в условиях переменной влажности использовался динамический сорбционный анализ с помощью гравиметрического анализатора 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

В представленной работе тепловые эффекты процессов, протекающих в образце при контакте с влажной атмосферой, определялись с помощью изотермического калориметра ТАМ 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°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. Фазовый анализ $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

Слоистый перовскитоподобный титанат $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, полученный твердофазным синтезом, исследовался методом рентгенофазового анализа, который позволяет идентифицировать фазовый состав образца и установить чистоту образца.

Согласно данным рентгенофазового анализа синтезированный оксид $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ является однофазным и не содержит примесных фаз (Рисунок 16).

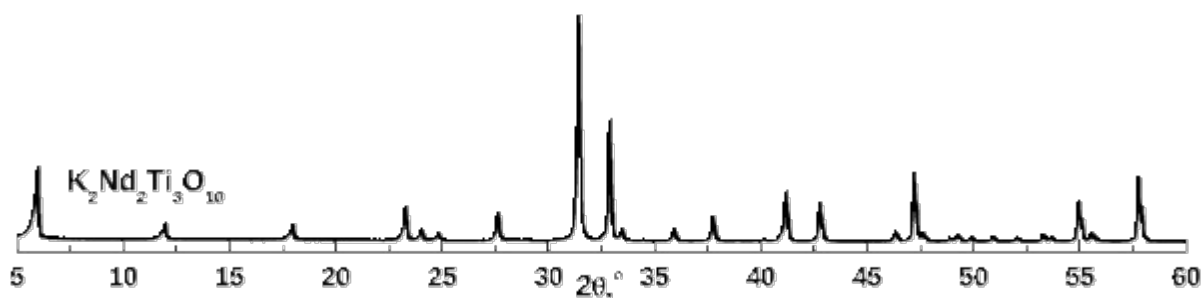


Рисунок 16. Рентгенофазовый анализ слоистого оксида $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

Для слоистого перовскитоподобного титаната $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ характерна тетрагональная сингония ($a = b$). Пространственная группа $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ определена как $I4/mmm$ [35], [71]. Параметры кристаллической решетки, рассчитанные из полученных дифрактограмм, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные параметры соединения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

Соединение	Структурные параметры, Å (рассчитанные)		Структурные параметры, Å (табличные)	
	$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	$c = 29,64$	$a = b = 3,85$	$c = 29,66$

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 - $\pm 0,1\text{Å}$. Относительная погрешность δ определения параметров решетки a и b равна 1%, а абсолютная - $\pm 0,03\text{Å}$. Таким образом, рассчитанные параметры кристаллической решетки синтезированного титаната близки к их литературным значениям (кристаллографическая база «PDF-2 Release 2011», РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»).

4.2. Исследование сорбции водяного пара оксидом $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

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 нашей научной группой ранее, и наиболее эффективный фотокатализатор в ряду $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) [72].

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

4.2.1. Результаты исследования поведения $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при постоянной влажности

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 .

4.2.1.1 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 17).

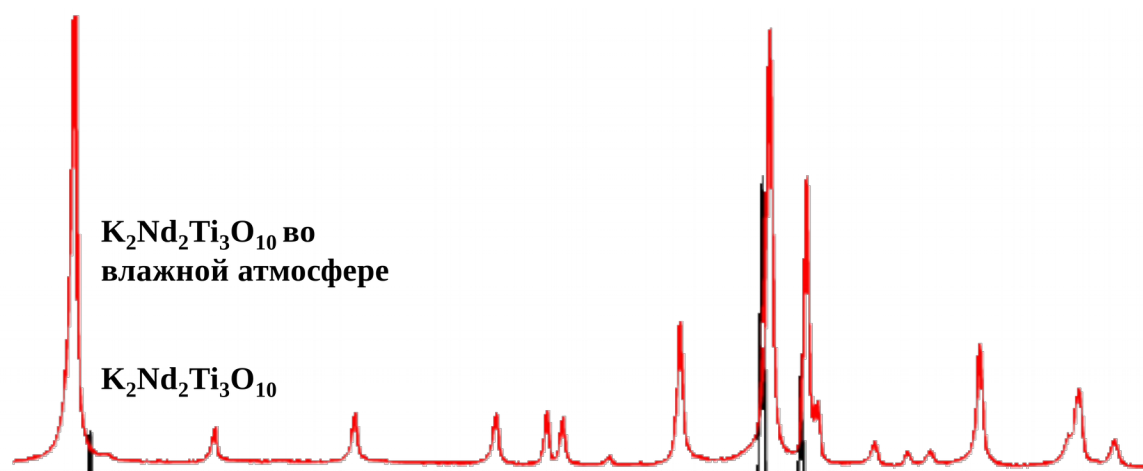


Рисунок 17. РФА $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ до и после выдерживания во влажной атмосфере

При этом согласно литературным данным наблюдается изменение пространственной группы соединения с $I4/mmm$ на $P4/mmm$ [73].

Рассчитанные структурные параметры представлены в таблице 2.

Таблица 2. 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 параметров решетки, определяемая «сдвигом нуля» дифрактограммы и количеством характеристических пиков, используемых для расчета, для параметра c составила 0,3% (абсолютная - $\pm 0,1\text{Å}$), а для параметров a и b – 0,8%, а абсолютная - $\pm 0,03\text{Å}$.

Согласно литературным данным для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ известно только о протекании процесса интеркаляции воды в межслоевое пространство [25], однако при контакте с влажной атмосферой возможен ионный обмен катионов калия на протоны водяного пара.

4.2.1.2 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 18). Слоистая структура, состоящая из пластинчатых частиц, сохраняется для продукта выдерживания $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при 100% относительной влажности в течение суток.

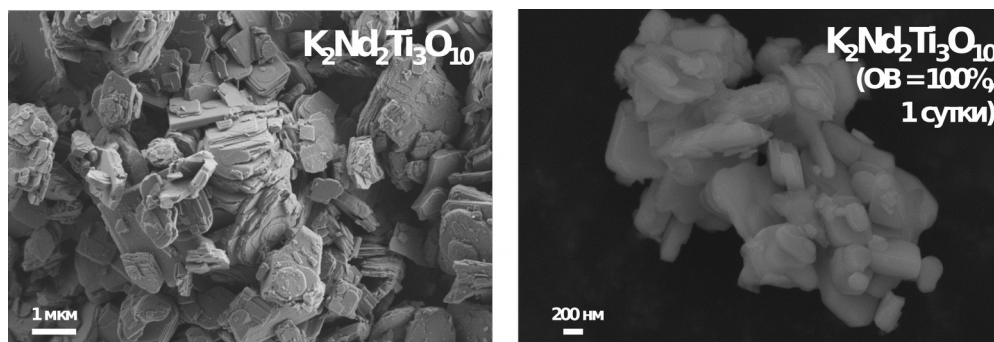


Рисунок 18. Микрофотографии исходного $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после выдерживания во влажной атмосфере (ОВ = 100%, 1 сутки)

4.2.1.3 Термическая устойчивость соединений с анализом выделяющихся газов

Согласно 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. По данным масс-спектрометрии на всех участках потери массы выделяется вода ($M/Z = 18$) (Рисунок 19).

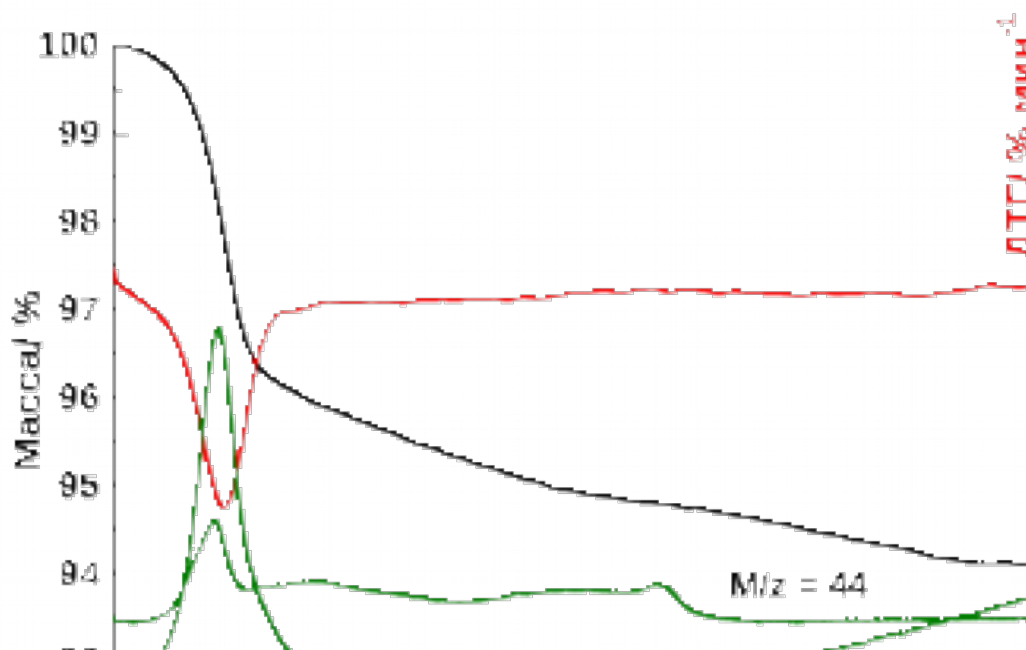


Рисунок 19. СТА с анализом газовой фазы $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после выдерживания во влажной атмосфере (ОВ = 100%)

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 °С примерно в три раза меньше по сравнению с потерей массы, отвечающей десорбции и деинтеркаляции воды, что говорит о протекании ионного обмена в небольшой степени при выдерживании $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях постоянной влажности.

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 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 °С (Рисунок 19). 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 во время сушки вследствие контакта образца с воздухом.

4.2.1.4 Определение фазового состава при нагревании образца

Для определения фазового состава на каждом участке потери массы был проведен терморентгенофазовый анализ (Рисунок 20).

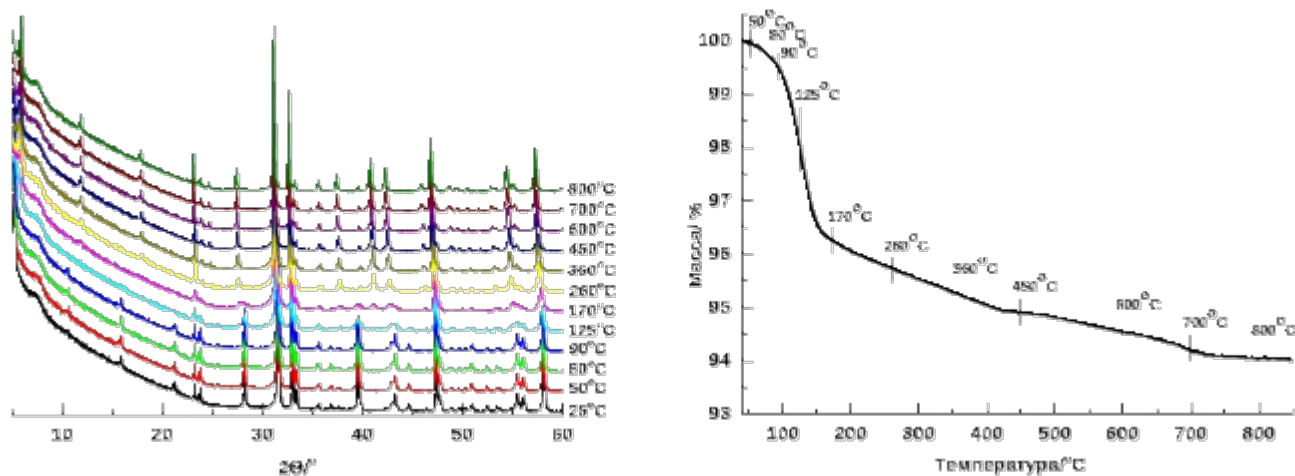


Рисунок 20. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, выдержанного при постоянной влажности в течение суток

Результаты показали, что дифракционная картина не меняется до 125 °С, что подтверждает десорбцию воды с поверхности оксида. После дальнейшего нагревания в интервале температур 125-260 °С рефлексы сдвигаются в сторону больших углов вследствие деинтеркаляции воды из межслоевого пространства. Дальнейшее нагревание до 450 °С и выше не приводит к значительному изменению дифрактограммы вследствие малой степени замещения катионов калия на протоны. В связи с этим, дифрактограмма,

регистрируемая 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.

4.2.1.5 Анализ химического состава $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, полученного в условиях постоянной влажности (ОВ = 100%) в течение суток

По данным термогравиметрического анализа можно рассчитать состав полученного соединения после эксперимента по изучению его в условиях постоянной влажности. Как ранее отмечалось, пик ДТГ кривой при температуре 40-260 °С ассиметричен, что говорит о наличии двух процессов – десорбции и деинтеркаляции. Разделение пика проводилось с использованием программного обеспечения «NETZSCH Peak Separation 3» (Рисунок 21).

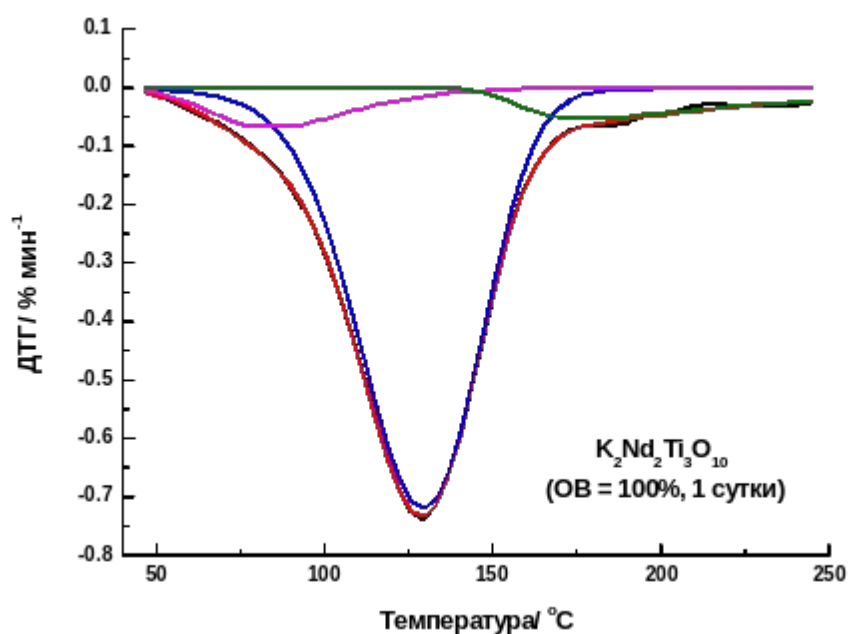


Рисунок 21. Разделение перекрывающихся пиков $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, выдержанного во влажной атмосфере в течение суток

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

4.2.2. Результаты исследования $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при переменной влажности

Детальное исследование $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ во влажной атмосфере проводилось с помощью динамического сорбционного анализа при температуре 25 °С. Результаты исследования показали, что для образца наблюдается 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.

4.2.2.1 Результаты сорбции водяного пара $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при изменяющейся влажности в изотермических условиях

Результаты динамического сорбционного эксперимента при 25 °С представлены на Рисунке 22.

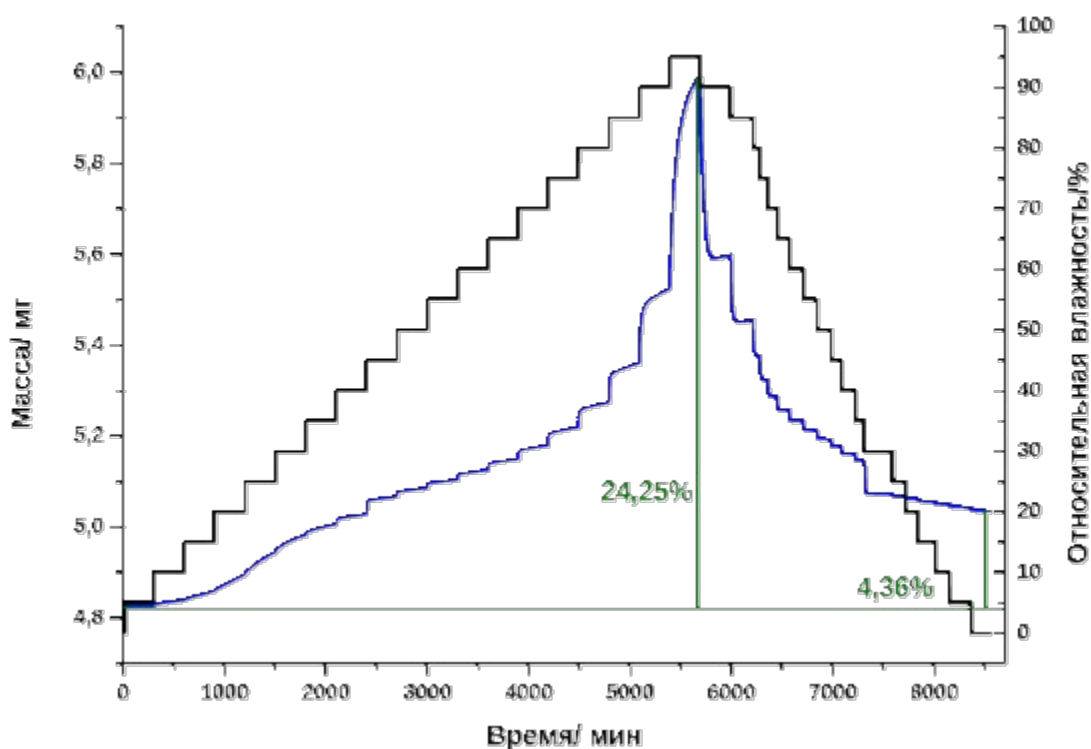


Рисунок 22. Динамический сорбционный анализ $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ при 25 °С

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 23).

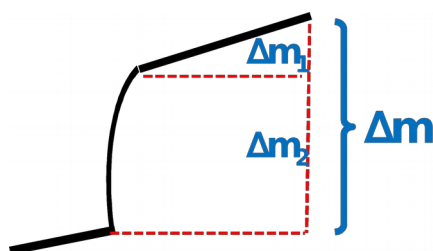


Рисунок 23. Схематичное представление ступени набора массы

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 (9):

$$\Delta m = \frac{m_{\text{влажной навески}} - m_{\text{сухой навески}}}{m_{\text{влажной навески}}} \quad (9)$$

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 24).

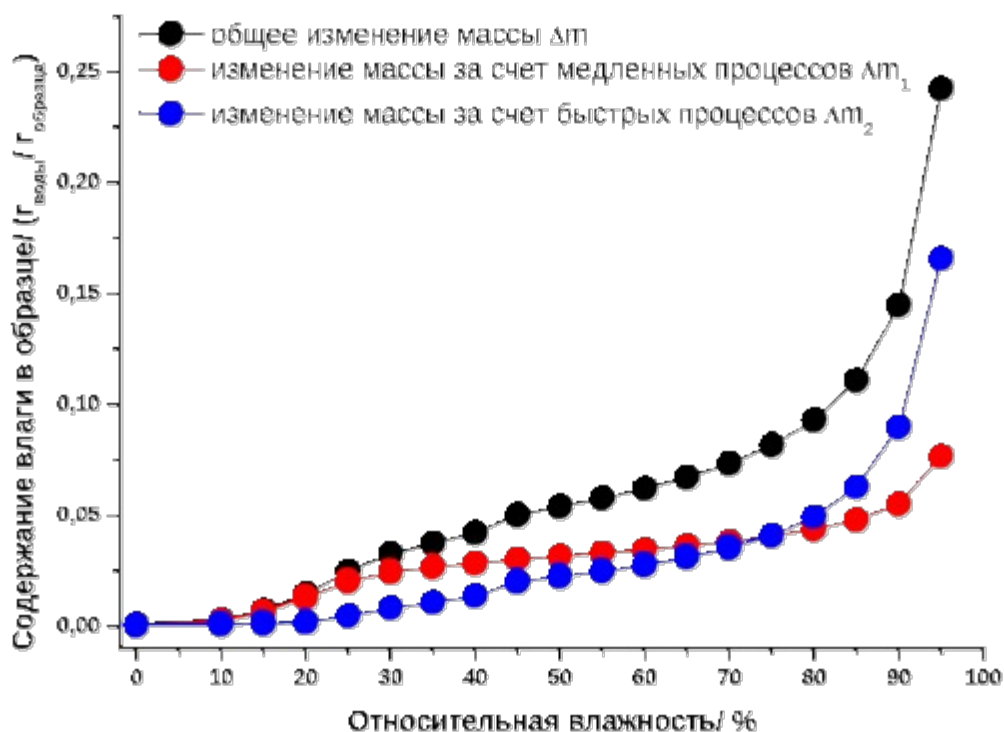
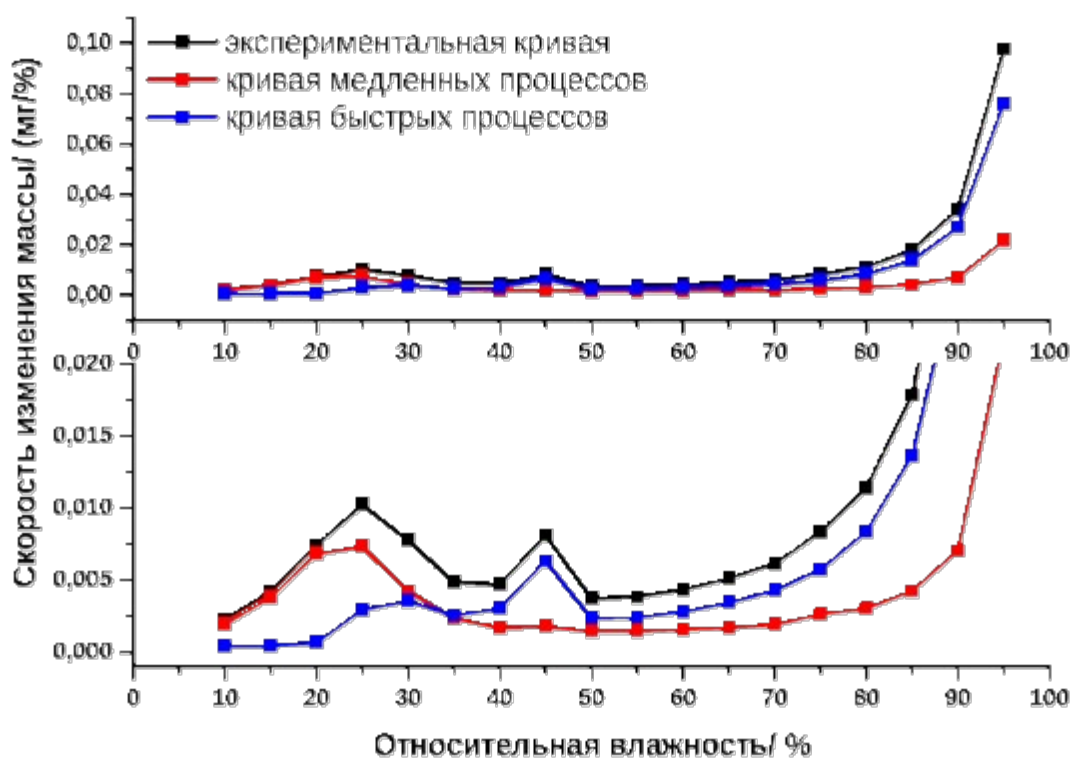


Рисунок 24. Зависимость прироста массы от относительной влажности

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 25, 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.



Рисун

ок 25. 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 кривой, отвечающей быстрым процессам.

4.2.2.2 Анализ химического состава $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после выдерживания при переменной влажности (0-95-0%)

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 26). Процесс десорбции вносит незначительный вклад в потерю массы и наблюдается при низких температурах (50–100 °С). Процесс деинтеркаляции протекает в температурном интервале 100–220 °С с выделением воды ($M/Z = 18$). Разложение протонированной формы также характеризуется выделением воды ($M/Z = 18$) в диапазоне температур 220–410 °С.

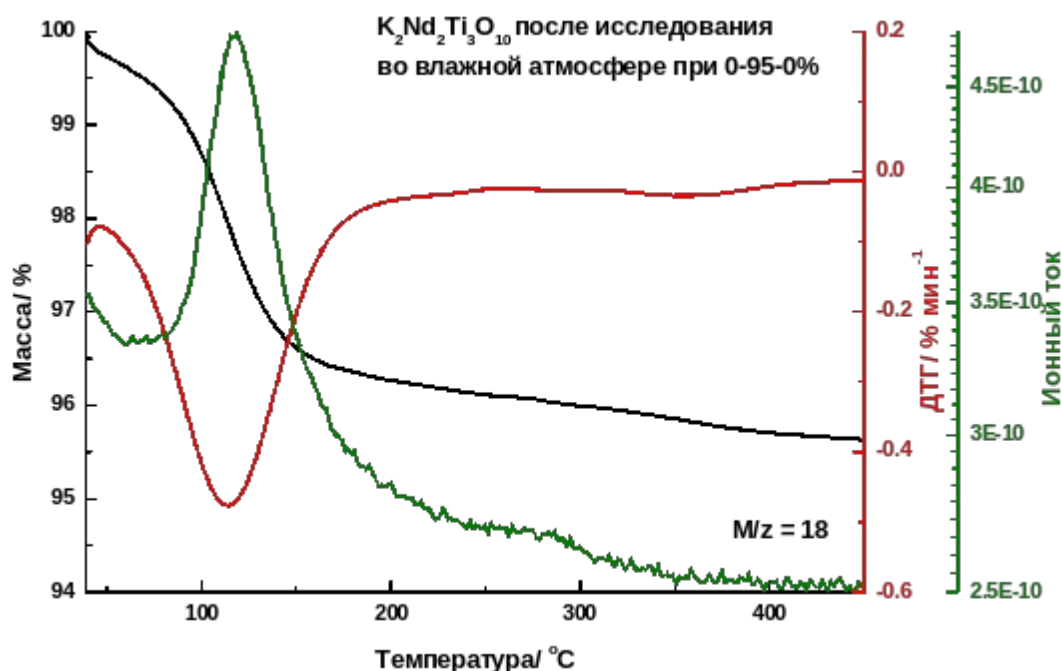


Рисунок 26. СТА анализ образца, полученного после динамического сорбционного анализа при 0-95-0% ОВ

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 27).

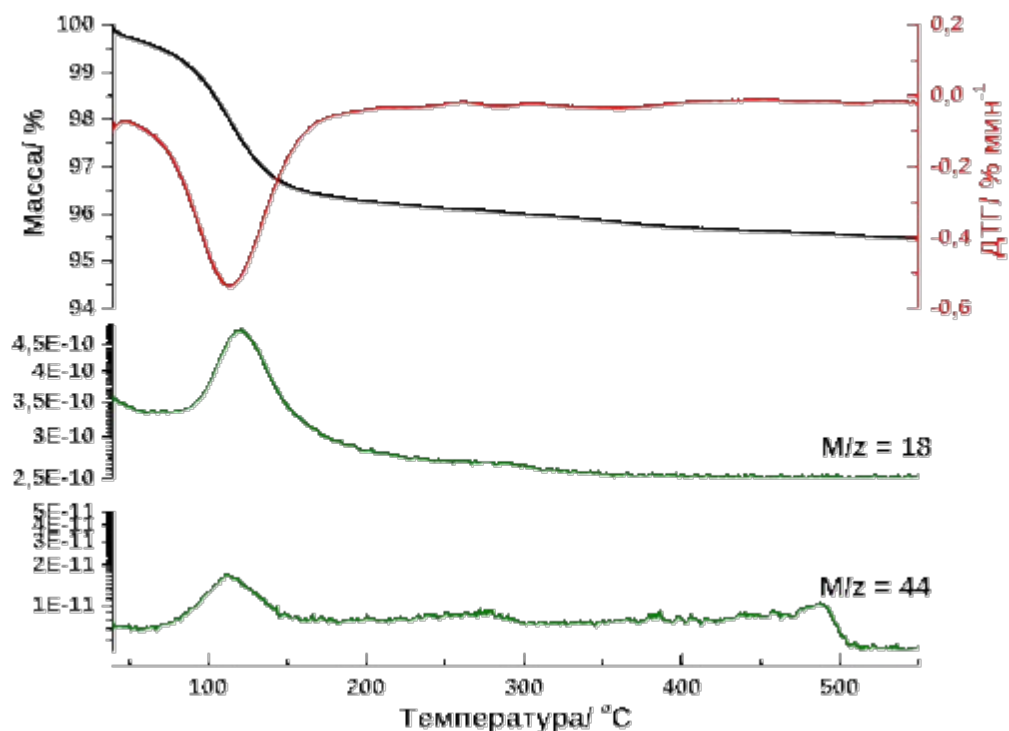


Рисунок 27. СТА и масс-спектр выделяющихся газов в ходе нагревания образца $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после сорбционного эксперимента

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 на порядок меньше, чем количество воды, при этом большая часть углекислого газа выделяется при низких температурах, что свидетельствует о незначительном количестве гидрокарбоната и карбоната калия и 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 28).

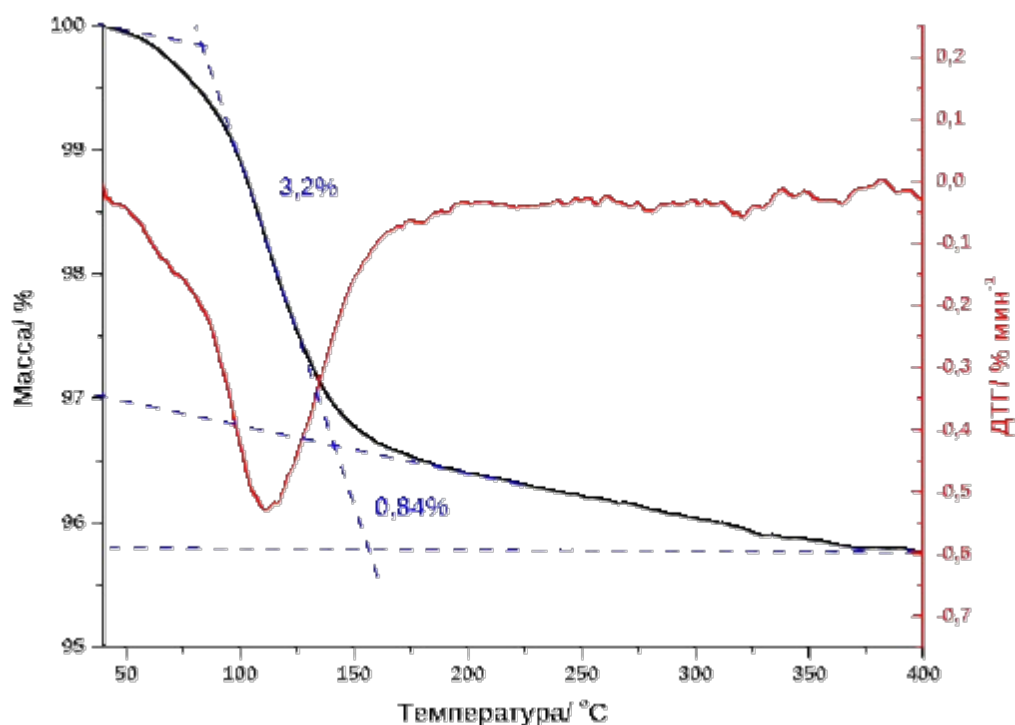


Рисунок 28. ТГ и ДТГ кривая $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после сорбционного эксперимента при влажности 0-95-0%

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

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 29).

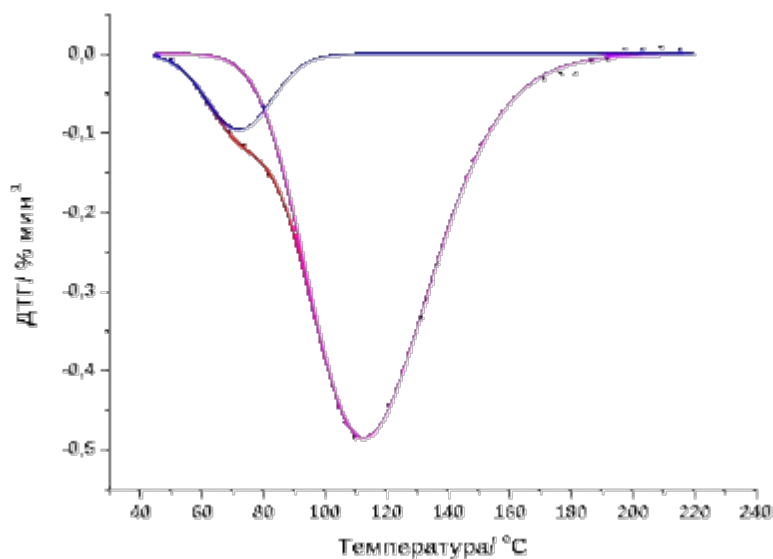


Рисунок 29. Разделение процессов десорбции и деинтеркаляции

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 $\text{H}_{0,62}\text{K}_{1,38}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 1,07 \text{H}_2\text{O}$.

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

4.2.2.3 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 °С, 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 °С, 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 и установления отсутствия влияния хемосорбции воды катионами калия при низких влажностях был проведен дополнительный эксперимент по исследованию образца во влажной атмосфере до 50% ОВ с последующей сушкой до 0%. При этом должны закончиться 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 30).

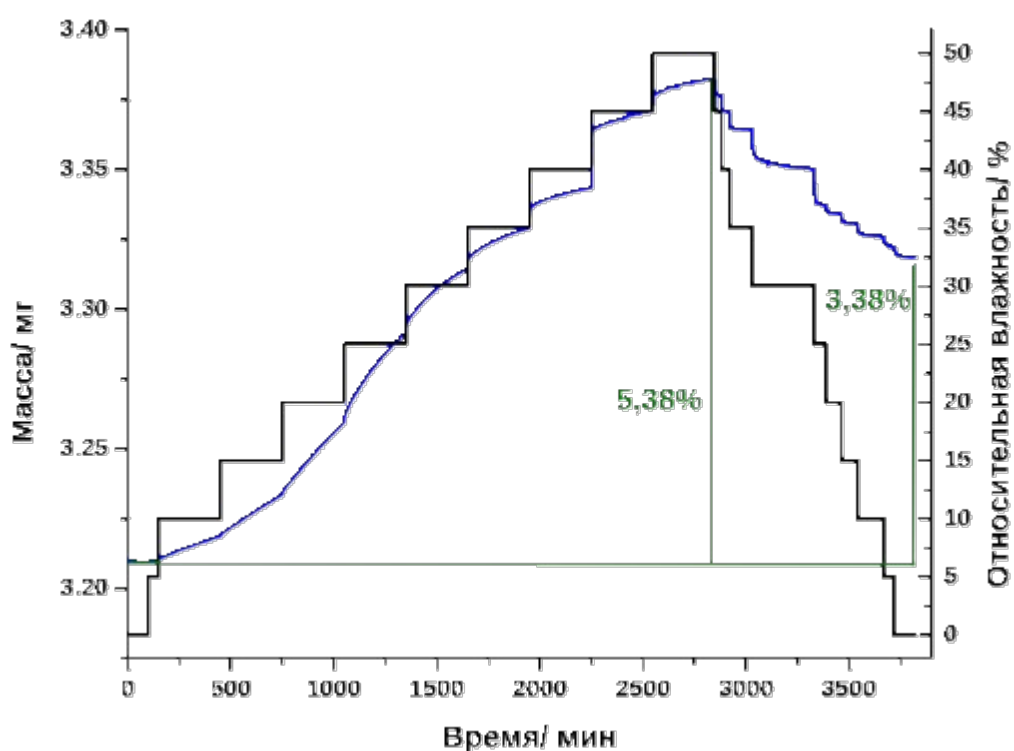


Рисунок 30. Динамический сорбционный анализ для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях влажности 0-50-0%

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 зависимости изменения массы массы и скорости прироста массы от относительной влажности (Рисунок 31).

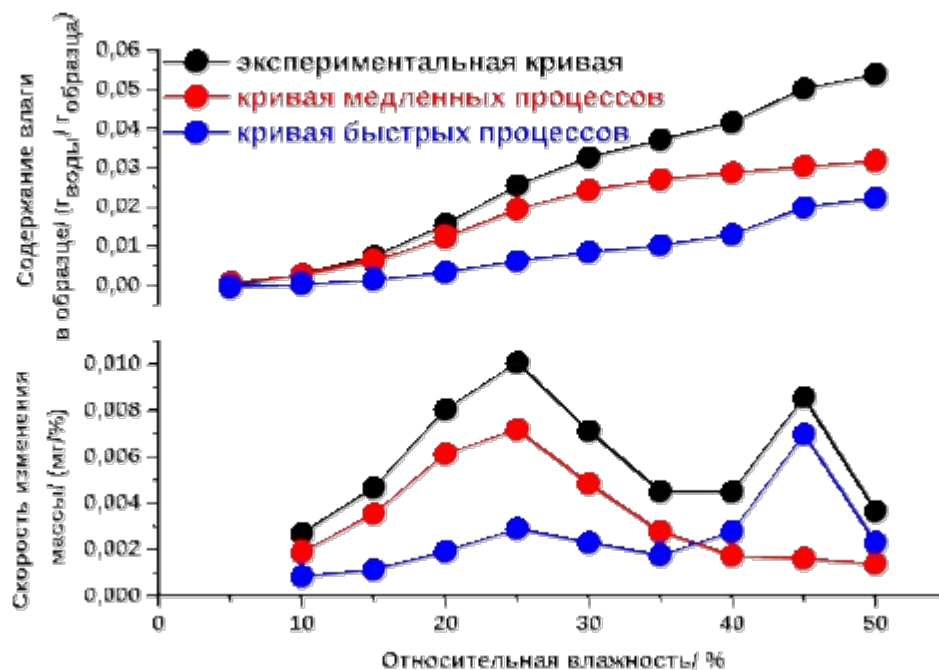


Рисунок 31. Зависимости изменения массы и скорости прироста массы от влажности для участка 0-50%

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в условиях влажности 0-95-0%. Увеличение массы в диапазоне влажности до 10%, наблюдаемый на красной кривой прироста массы, незначительно 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 32).

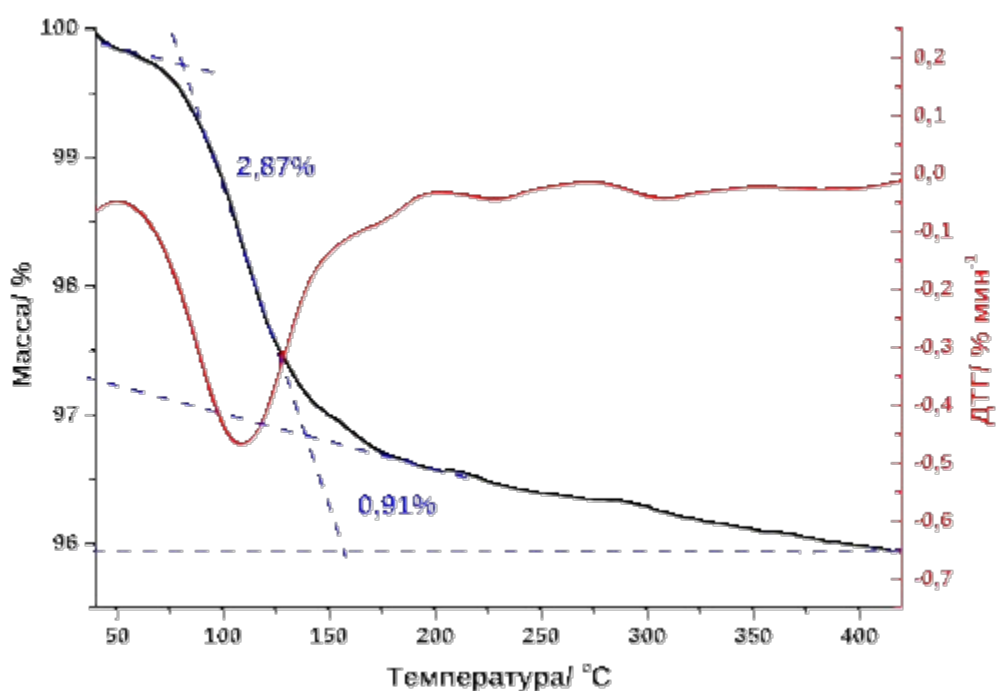


Рисунок 32. ТГ и ДТГ кривая $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после сорбционного эксперимента при влажности 0-50-0%

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°C до 410°C отвечает разложению частично замещенного соединения. Согласно данным термогравиметрии состав полученного соединения – $\text{H}_{0,67}\text{K}_{1,33}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 1,06 \text{H}_2\text{O}$.

Состав полученного соединения соответствует составу соединения, полученного после эксперимента при 0-95-0% относительной влажности. Таким образом, можно утверждать, что до 50% влажности для $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 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.

4.2.3. Результаты калориметрии сорбции $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 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 33).

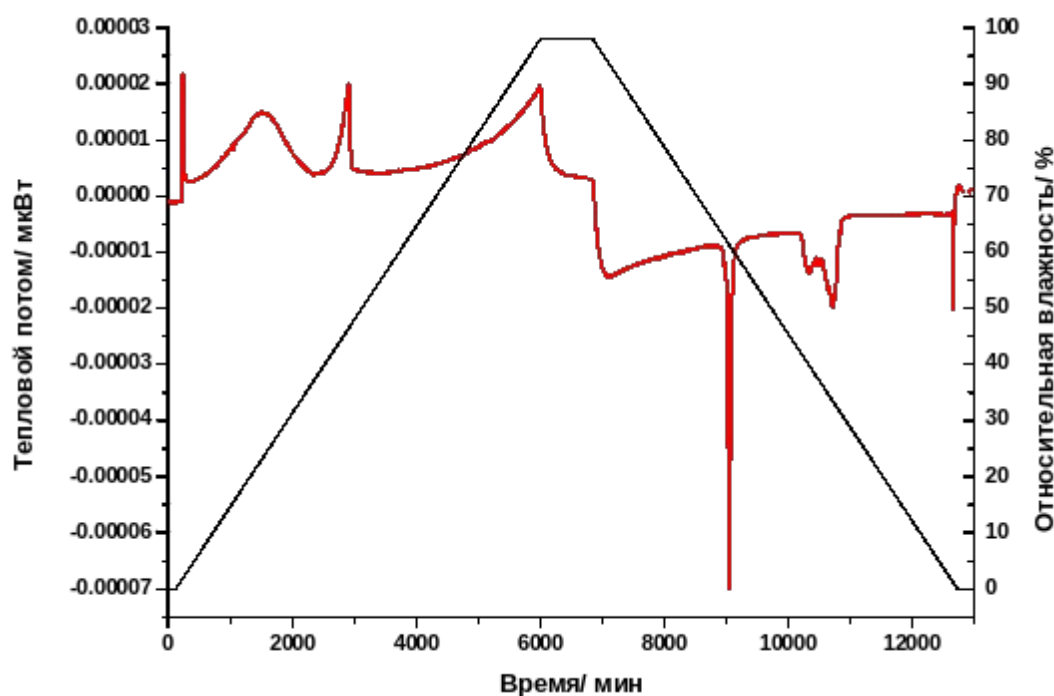


Рисунок 33. Результаты калориметрии сорбции $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в условиях изменяющейся влажности в диапазоне 0-98-0%

Границы процессов при увеличении влажности до 98% согласуются с данными динамического сорбционного анализа (Рисунок 34).

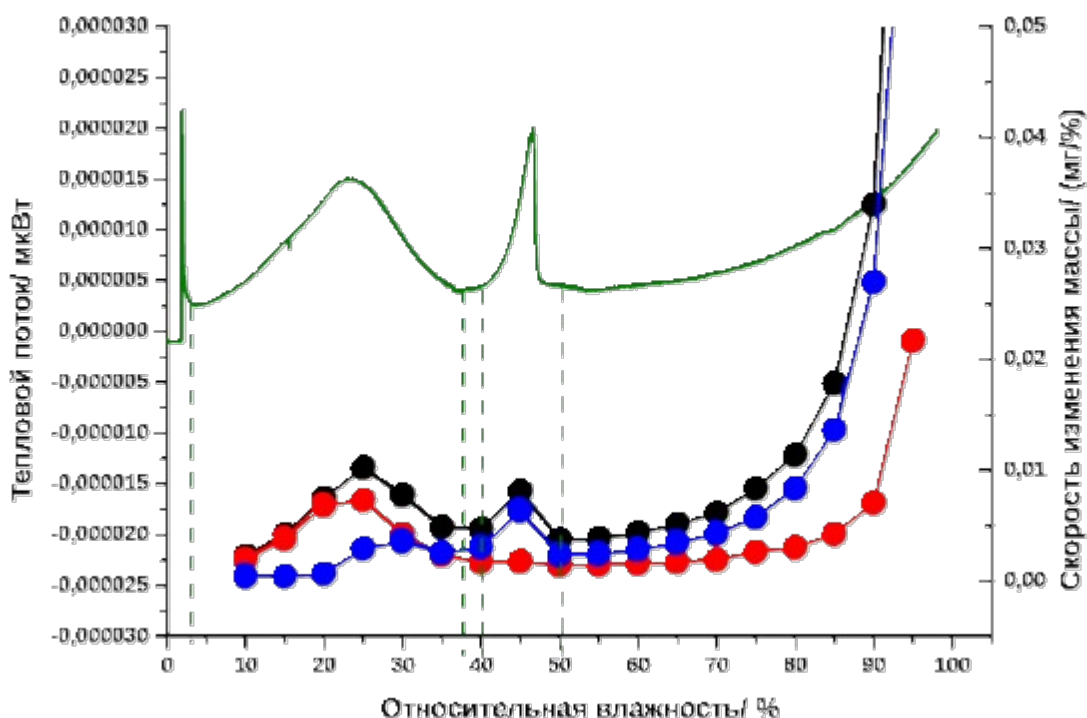


Рисунок 34. Данные калориметрии сорбции и динамического сорбционного анализа для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

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 3.

Таблица 3. 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 °С летит вода, связанная с процессами десорбции и деинтеркаляции, а при дальнейшем нагревании до 400 °С происходит разложение частично замещенного соединения (Рисунок 35).

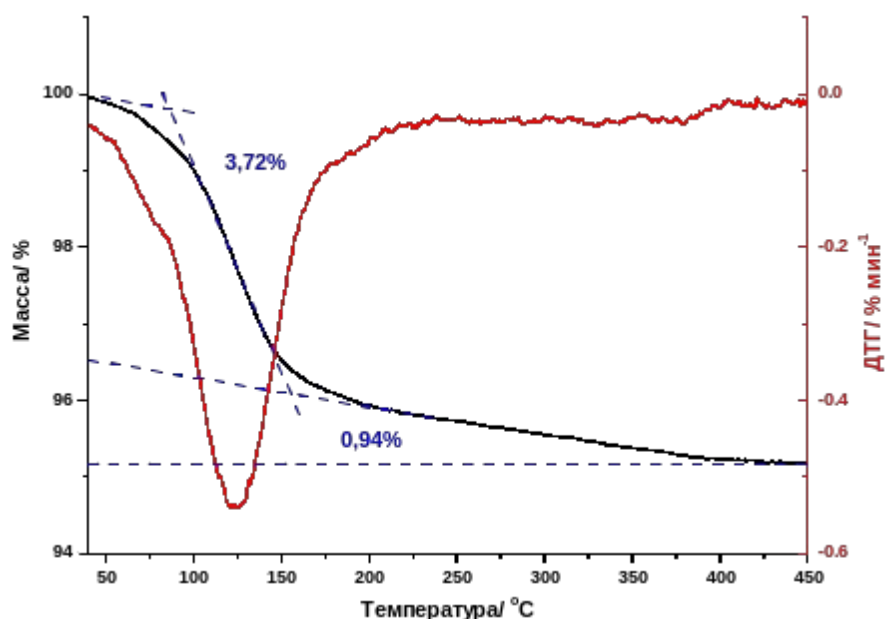


Рисунок 35. Результаты термогравиметрии для $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, измеренного после эксперимента по калориметрии сорбции

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 - $\pm 0,1$; относительная погрешность расчета интеркалированной воды составила 9%, а абсолютная - $\pm 0,1$.

1.1. Исследование фаз $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, полученных при непрерывном промывании $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ 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.

4.2.4. Анализ фазового состава

Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированный $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ является однофазным и не содержит примесных пиков (Рисунок 36). 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 $K_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, описанной в литературе [73].

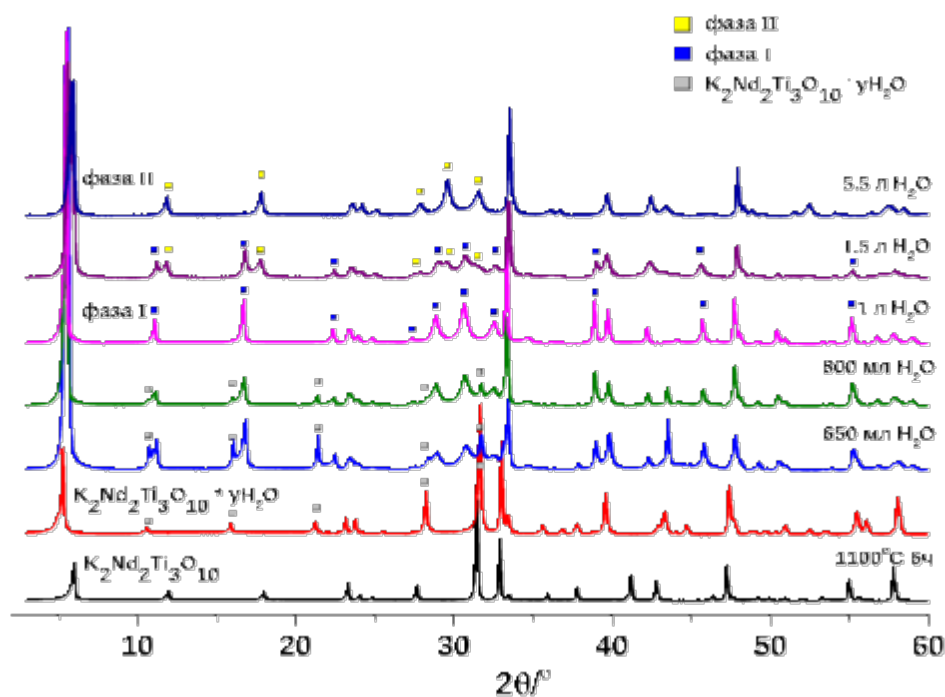


Рисунок 36. Рентгенофазовый анализ $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, $K_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ и Фазы I и Фазы II, полученных при промывании водой

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, характерных 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 4) с переходом через промежуточную фазу $K_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot y H_2O$ ($P4/mmm$).

Таблица 4. 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	$C222$

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.

4.2.5. 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 37).

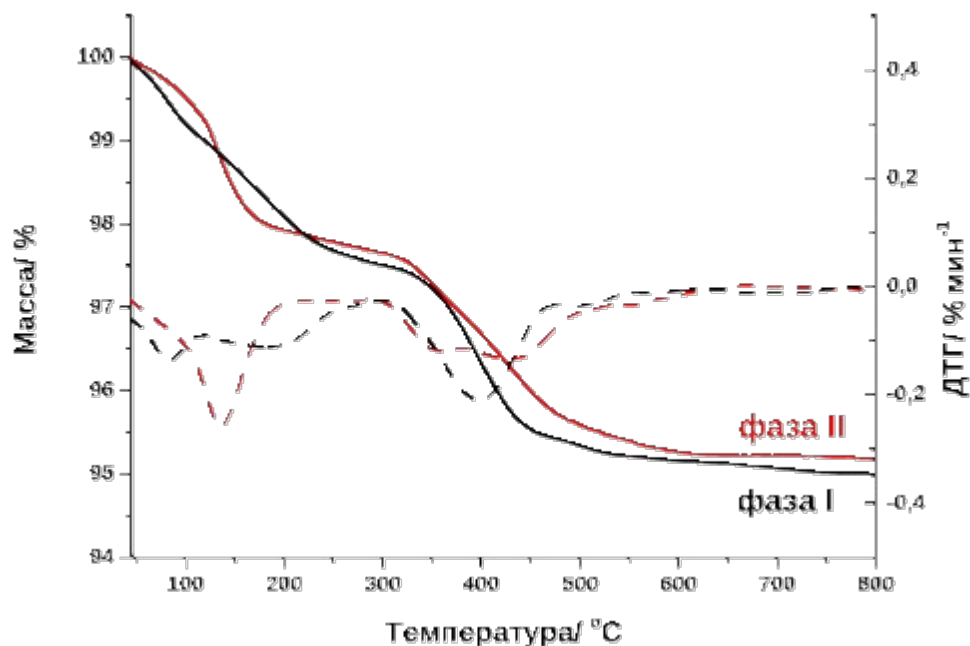


Рисунок 37. ТГ и ДТГ кривые Фазы I и Фазы II, полученных при промывании водой

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 5).

Таблица 5. 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

4.2.6. 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, полученная при нагревании образца при разных температурах, представлена на Рисунке 38.

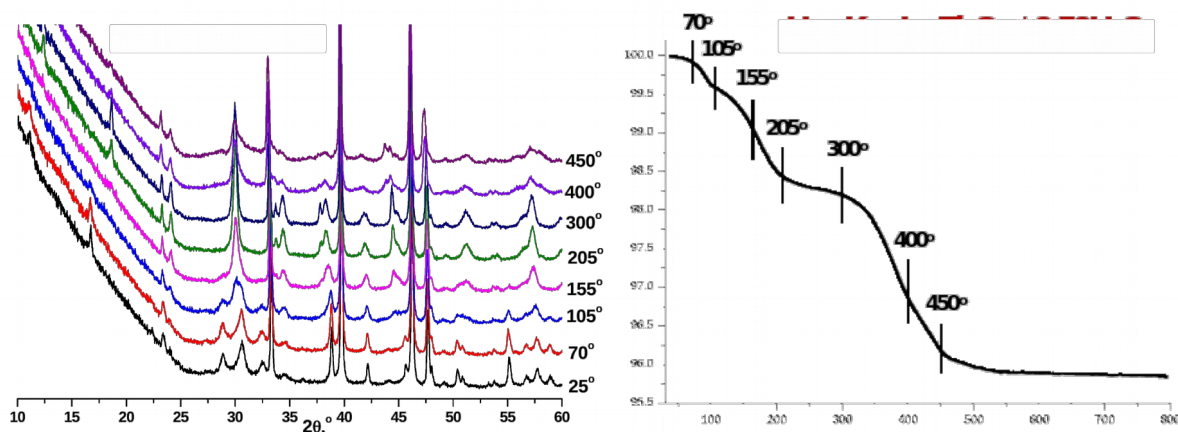
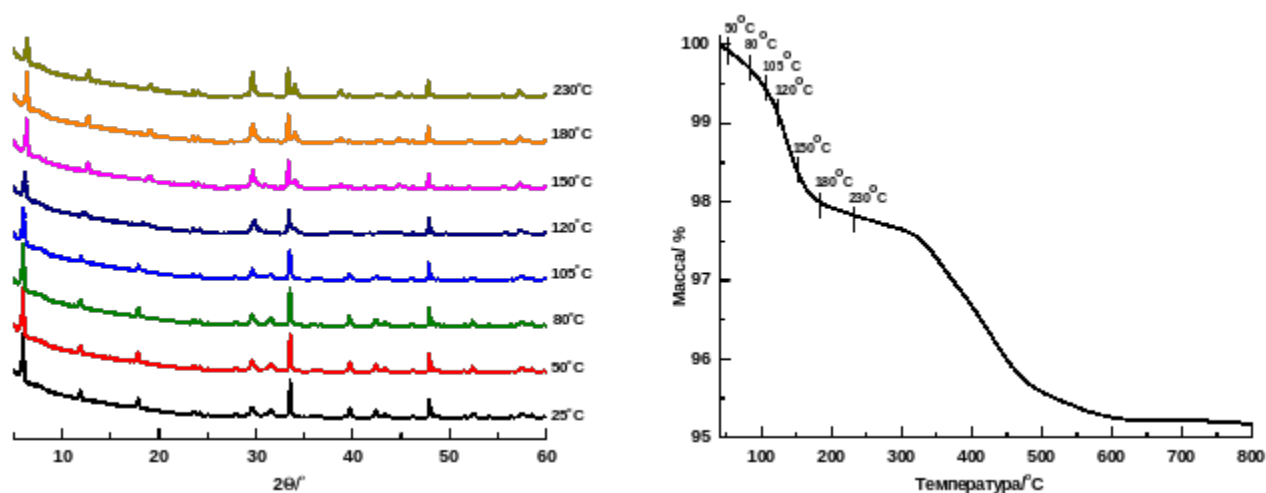


Рисунок 38. Терморентгенограммы и ТГ кривая Фазы I

Для Фазы I 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 (001) 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 дифракционная картина Фазы II отличается от дифрактограммы Фазы I сдвигом пиков с индексом hkl (001) 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 °C (Рисунок 39).



Р

исунок 39. 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 (001) в сторону больших углов, что свидетельствует о сужении межслоевого пространства за счет процесса деинтеркаляции.

4.2.7. 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 40).

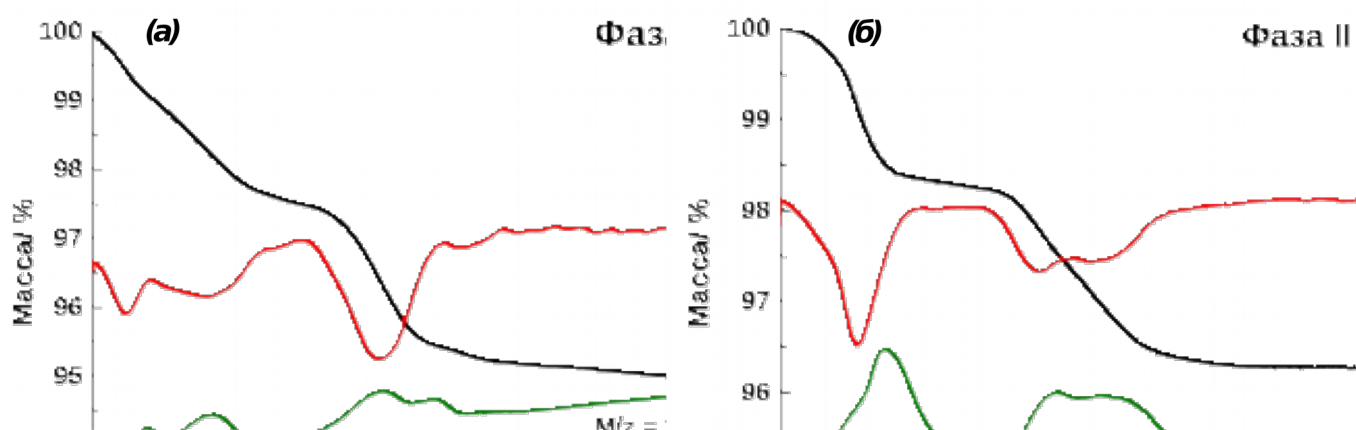


Рисунок 40. ТГ и ДТГ кривые с масс-спектром Фазы I (а) и Фазы II (б)

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).

4.2.8. Расчет состава полученных 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 41).

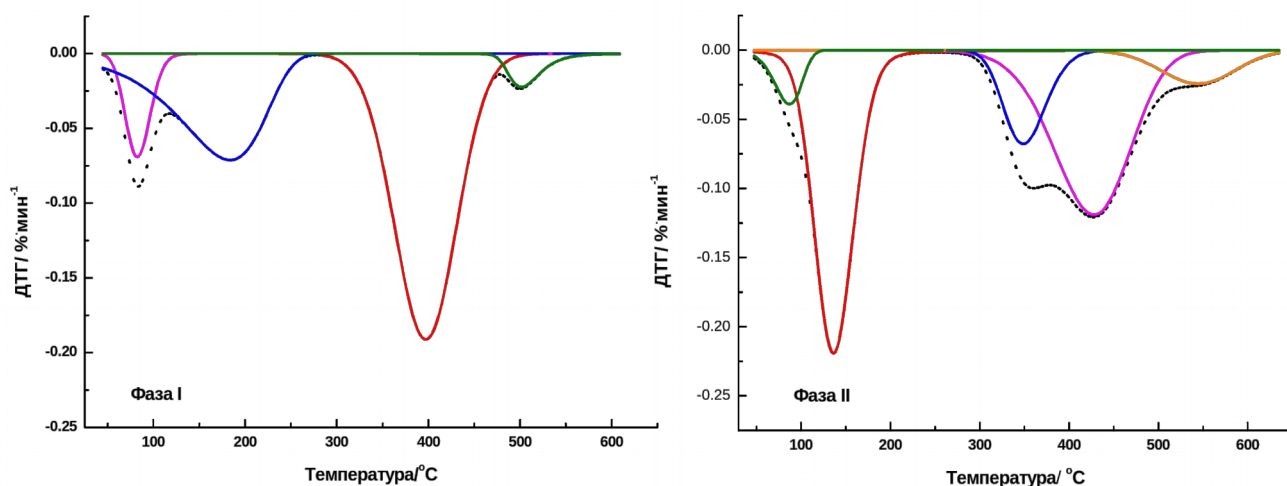


Рисунок 41. Разделение пиков ДТГ кривой для Фазы I и Фазы II

Состав полученных соединений представлен в таблице 6.

Таблица 6. 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.

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.

4.2.9. Определение тепловых эффектов дегидратации

Определение теплоты десорбции и деинтеркаляции для двух устойчивых фаз $\text{H}_{1.64}\text{K}_{0.36}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0,61 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_{1.89}\text{K}_{0.11}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0,60 \text{H}_2\text{O}$, полученных в условиях непрерывного промывания водой, проводилось с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (Рисунок 42).

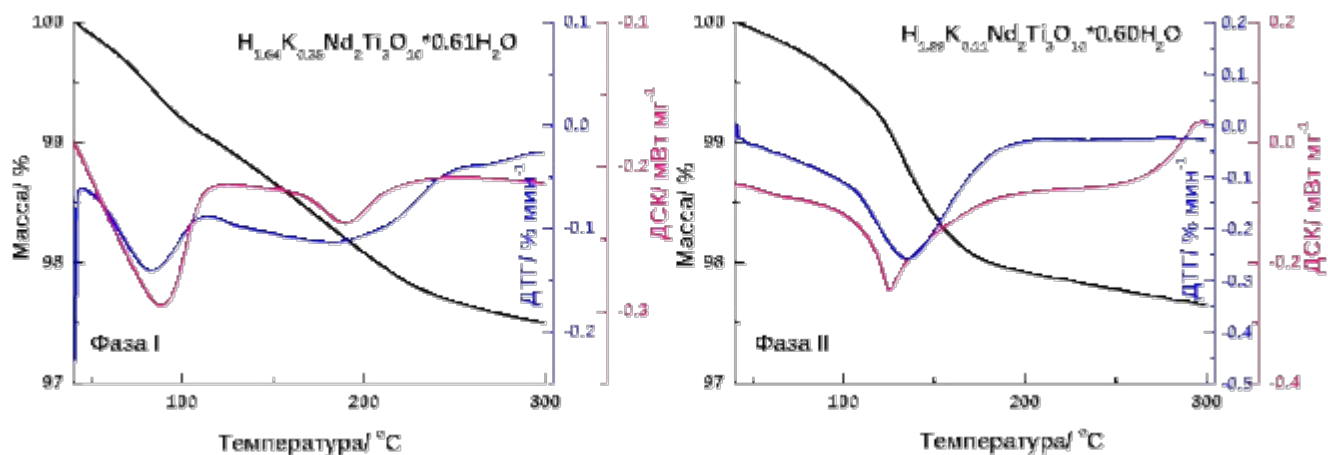


Рисунок 42. ТГ, ДТГ и ДСК $\text{H}_{1.64}\text{K}_{0.36}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0,61 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_{1.89}\text{K}_{0.11}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0,60 \text{H}_2\text{O}$

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 7. Погрешность определения тепловых эффектов десорбции и деинтеркаляции в случай Фазы I составила 11%, а относительная погрешность для Фазы II составила 15%.

Таблица 7. Энтальпии десорбции и деинтеркаляции устойчивых фаз $N_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,61 H_2O$ и $N_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,60 H_2O$

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

Значения энтальпий процессов десорбции и деинтеркаляции, характеризующие связывание воды на поверхности и в межслоевом пространстве (Таблица 7), 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.

4.2.10. Результаты сорбции водяного пара интеркалированными протонированными фазами

Исследование частично замещенных интеркалированных производных $N_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,61 H_2O$ и $N_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,60 H_2O$ во влажной атмосфере показало, что образцы претерпевают незначительный прирост массы (0,05% для $N_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,61 H_2O$ и 0,01% для $N_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,60 H_2O$), 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 $N_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,61 H_2O$ 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 43).

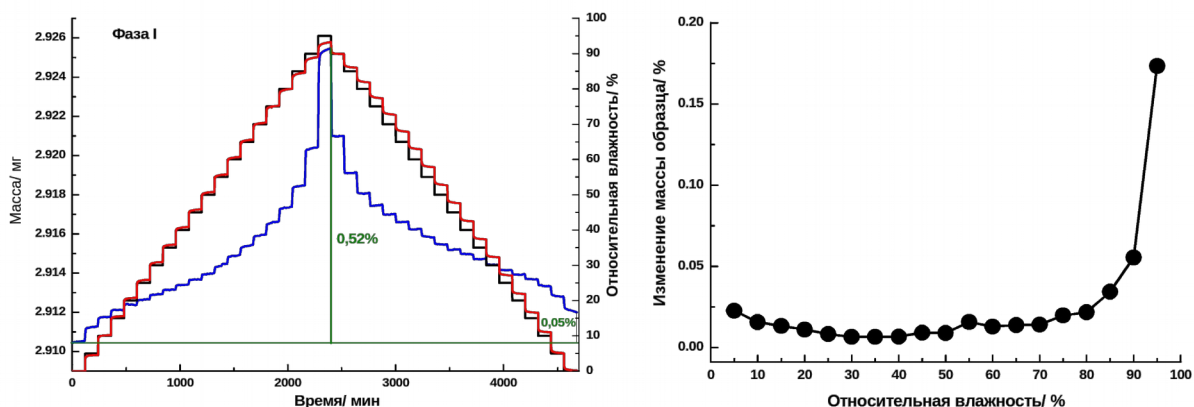


Рисунок 43. Динамический сорбционный анализ (а) и изотерма сорбции (б) для $N_{1.64}K_{0.36}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,61 H_2O$

Сорбционный анализ для фазы $N_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,60 H_2O$ 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 44).

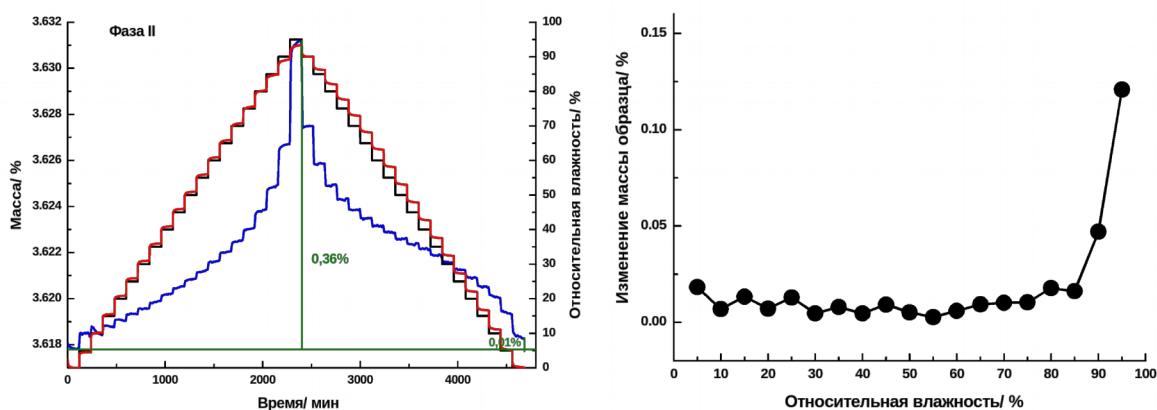


Рисунок 44. Динамический сорбционный анализ (а) и изотерма сорбции (б) для $N_{1.89}K_{0.11}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,60 H_2O$

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

Выводы

1. Установлены закономерности поведения слоистого перовскитоподобного оксида $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, зарекомендовавшего себя в качестве перспективного фотокатализатора, во влажной атмосфере и в условиях, моделирующих проточный реактор.
2. Получены 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.
3. 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.
4. 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 °C) образуется фаза состава $H_{0,62}K_{1,38}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 1,07 H_2O$.
5. Экспериментально определены тепловые эффекты интеркаляции и ионного обмена при взаимодействии $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ с влажной атмосферой методом изотермической калориметрии. Результаты динамического сорбционного анализа и калориметрии

сорбции показали хорошее согласование диапазонов протекания процессов и химического состава соединения, полученного после экспериментов.

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. Силукову 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, “ABO₃-based photocatalysts for water splitting,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 592–615, 2012.
- [3] 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.
- [4] V. Jeyalakshmi, R. Mahalakshmy, K. R. Krishnamurthy, and B. Viswanathan, “Strontium titanates with perovskite structure as photo catalysts for reduction of CO₂ by water: Influence of co-doping with N, S and Fe,” *Catal. Today*, vol. 300, pp. 152–159, 2018.
- [5] 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.
- [6] Z. Zhang, C. Guo, H. Suo, X. Zhao, N. Zhang, and T. Li, “Thermometry and up-conversion luminescence of Yb³⁺–Er³⁺ co-doped Na₂Ln₂Ti₃O₁₀ (Ln = Gd, La) phosphors,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 18828–18834, 2016.
- [7] T. W. Chiu, M. X. Lin, H. Y. Shih, B. Y. Hwang, H. Y. Chang, and Y. M. Wang, “Preparation and performance of PrLaNiO₄ 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.
- [8] 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.
- [9] 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 Sr₃RuCoO₇,” *J. Solid State Chem.*, vol. 253, , pp. 313–317, 2017.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] M. Petrović, V. Chellappan, and S. Ramakrishna, “Perovskites: Solar cells & engineering applications - materials and device developments,” *Sol. Energy*, vol. 122, pp. 678–699, 2015.
- [13] S. N. Ruddlesden and P. Popper, “The compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure,” *Acta Crystallogr.*, vol. 11, no. 1, pp. 54–55, 1958.
- [14] Морозов М.И., Гусаров В.В., “Синтез соединений типа A_{m-1}Bi₂M_mO_{3m+3} в системе Bi₄Ti₃O₁₂ – BiFeO₃,” *Неорганические материалы*, vol. 38, no. 7, pp. 861–872, 2002.
- [15] C. Bohnke, O. Bohnke, and J. L. Fourquet, “Electrochemical Intercalation of Lithium into LiLaNb₂O₇,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 1151–1158, 1997.
- [16] 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.

- [17] M. Sato, J. Abo, T. Jin, and M. Ohta, "Structure and ionic conductivity of $M\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ($M = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{H}$)," *J. Alloys Compd.*, vol. 192, no. 1–2, pp. 81–83, 1993.
- [18] M. Sato, J. Watanabe, and U. Kazuyoshi, "Crystal Structure and Ionic Conductivity of a Layered Perovskite $\text{AgLaNb}_2\text{O}_7$ " *J. Solid State Chem.*, vol. 107, no. 2, pp. 460–470, 1993.
- [19] M. Machida, K. Miyazaki, S. Matsushima, and M. Arai, "Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates, $M\text{LnTa}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Na}, \text{and H}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{and Sm}$)," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 6, p. 1433, 2003.
- [20] 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.
- [21] S. Takayanagi and S. Ogawa, "Superconducting properties of Layered Perovskite $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ and KLaNb_2O_7 ," *Solid State Ionics*, vol. 103, no. 4, pp. 215–217, 1997.
- [22] 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 $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, no. 1, pp. 119–126, Jun. 2013.
- [23] Зверева, И.А., Санкович А.М., Миссюль. А. Б. "Термическая устойчивость слоистых перовскитоподобных оксидов NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$." *Журнал Общей Химии*, pp. 1076–1082, 2010.
- [24] 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.
- [25] M. Richard, L. Brohan, and M. Tournoux, "Synthesis, Characterization, and Acid Exchange of the Layered Perovskites: $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$," *J. Solid State Chem.*, vol. 112, pp. 345–354, 1994.
- [26] J.M. Longo, H.S. Horowitz and L.R. Clavenna, in *Solid State Chemistry*, 1980.
- [27] L. L. Zhang, M. Ji, H. Wang, L. De Lu, X. Yang, and X. Wang, "Stearic acid sol-gel synthesis of ultrafine-layered $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ at low temperature and its acid-exchanging property," *Mater. Lett.*, vol. 60, pp. 3100–3103, 2006.
- [28] 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 $\text{A}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$)," *Dye. Pigment.*, vol. 136, pp. 601–611, 2017.
- [29] 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.
- [30] Y. Huang, J. Wu, Y. Wei, J. Lin, and M. Huang, "Hydrothermal synthesis of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and photocatalytic splitting of water," *J. Alloys Compd.*, vol. 456, pp. 364–367, 2008.
- [31] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, "Perovskites by Design : A Toolbox of Solid-State Reactions," *Society*, pp. 1455–1471, 2002.
- [32] 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.
- [33] M. Sato, "Structure examination of $\text{NaLaNb}_2\text{O}_7$ synthesized by soft chemistry," vol. 57, pp. 285–293, 1992.
- [34] Wiley J. B., Mahler C. H., Cushing B. L., Lalena J. N., *Mater. Res. Bull.*, vol. 33, p. 1581, 1998.
- [35] J. Gopalakrishnan and V. Bhat, " $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{potassium or rubidium}; \text{Ln} = \text{lanthanum or rare earth}$): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange," *Inorg. Chem.*, vol. 26, no. 26, pp. 4299–4301, 1987.
- [36] K. Hyeon and S. Byeon, "Synthesis and Structure of New Layered Oxides , $\text{M(II)La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (M

- = Co , Cu , Zn),” vol. 10, no. 10, pp. 352–357, 1999.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] L. M. Nunes, V. D. a. Cardoso, and C. Airoidi, “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.
- [40] A. J. Jacobson, J. W. Johnson, and J. T. Lewandowski, “Intercalation of the layered solid acid $HCa_2Nb_3O_{10}$ by organic amines,” *Mat. Res. Bull.*, vol. 22, no. 1, pp. 45–51, 1987.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] G. Lagaly, “Interaction of alkylamines with different types of layered compounds,” *Solid State Ionics*, vol. 22, p. 43, 1986.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] [S. Uma](#), J. Gopalakrishnan, “Polymerization of aniline in layered perovskites,” *Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 175–179, 1995.
- [48] 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.
- [49] S. Tahara, “Preparation of inorganic-organic hybrids via intercalation and grafting reactions of protonated forms of ion-exchangeable layered perovskites,” 2007.
- [50] 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.
- [51] V. Thangadurai, a Shukla, and J. Gopalakrishnan, “Proton conduction in layered perovskite oxides,” *Solid State Ionics*, vol. 73, pp. 9–14, 1994.
- [52] 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.
- [53] I. Hlanbti, V. Bhat, and J. Gopalakrishnan, “NMR study of fast protonic conduction in layered $HLa_2NbTi_2O_{10} \cdot 1.5H_2O$,” *Solid State Ionics*, vol. 58, pp. 303–309, 1992.

- [54] J. Wu, Y. Huang, T. Li, J. Lin, M. Huang, and Y. Wei, "Synthesis and photocatalytic properties of layered nanocomposite $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}/\text{Fe}_2\text{O}_3$," *Scr. Mater.*, vol. 54, pp. 1357–1362, 2006.
- [55] 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.
- [56] Y. Ya-Hui, C. Qi-Yuan, Y. Zhou-Lan, and L. Jie, "Study on the photocatalytic activity of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ doped with zinc (Zn)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 8419–8424, 2009.
- [57] Y. Huang, Y. Wei, S. Cheng, L. Fan, Y. Li, J. Lin, and J. Wu, "Photocatalytic property of nitrogen-doped layered perovskite $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 5, pp. 761–766, 2010.
- [58] C. Thaminimulla, "Effect of Chromium Addition for Photocatalytic Overall Water Splitting on Ni- $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$," *J. Catal.*, vol. 196, no. 2, pp. 362–365, Dec. 2000.
- [59] W. Cui, L. Liu, S. Ma, Y. Liang, and Z. Zhang, "CdS-sensitized $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ composite: A new photocatalyst for hydrogen evolution under visible light irradiation," *Catal. Today*, vol. 207, pp. 44–49, 2013.
- [60] W. Cui, Y. Qi, L. Liu, D. Rana, J. Hu, and Y. Liang, "Synthesis of PbS- $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ composite and its photocatalytic activity for hydrogen production," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 2, pp. 120–125, 2012.
- [61] W. Cui, W. An, L. Liu, J. Hu, and Y. Liang, "A novel nano-sized BiOBr decorated $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ with enhanced photocatalytic properties under visible light," *J. Solid State Chem.*, vol. 215, pp. 94–101, Jul. 2014.
- [62] W. Cui, D. Guo, L. Liu, J. Hu, D. Rana, and Y. Liang, "Preparation of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ composites and their photocatalytic H_2 evolution from aqueous $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ under visible light irradiation," *Catal. Commun.*, vol. 48, no. 3, pp. 55–59, Mar. 2014.
- [63] L. Liu, D. M. Guo, W. Q. Cui, J. S. Hu, and Y. H. Liang, "Photocatalytic Hydrogen Evolution from the Splitting of Water over $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ Composites under Visible Light Irradiation," *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 30, no. 5, pp. 928–934, 2015.
- [64] Dandan Pang, Jie Gao, Feng Ouyang, Rongshu Zhu and Charlene Xie, "Ion-Exchange of Cu^{2+} Promoted Layered Perovskite $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ for Photocatalytic Degradation Chlorobenzene under Simulated Solar Light Irradiation," *Catalysts*, vol. 7, p. 126, 2017.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] K. Kawashima, M. Hojamberdiev, H. Wagata, K. Yubuta, K. Domen, and K. Teshima, "Protonated Oxide, Nitrided, and Reoxidized $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ Crystals: Visible-Light-Induced Photocatalytic Water Oxidation and Fabrication of Their Nanosheets," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 232–240, 2017.
- [68] 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.
- [69] 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 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ layered oxide in the reaction of hydrogen production," *Monatsh Chem.*, vol. 149, no. 2, pp. 475–482, 2018.

- [70] I. A. Rodionov, O. I. Silyukov, T. D. Utkina, M. V. Chislov, Y. P. Sokolova, and I. A. Zvereva, "Photocatalytic properties and hydration of perovskite-type layered titanates $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$)," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 82, no. 7, pp. 1191–1196, 2012.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] 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, 138, 1993.