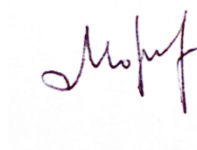


На правах рукописи



Морозов Никита Андреевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ И
КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

Специальность

1.4.4. Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Челябинск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.

Научный руководитель:

Синельщикова Ольга Юрьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Гороховский Александр Владиленович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия и химическая технология материалов» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.

Мартаков Илья Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ультрадисперсных систем Института химии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук».

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Защита состоится 14 декабря 2022 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте:

https://www.susu.ru/sites/default/files/dissertation/dissertaciya_morozov_nikita_andreevich.pdf.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба отправлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета. тел. +7(351)267-91-23, e-mail: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан

«___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.437.03 к.ф.-м.н., доц.



Сергей Анатольевич Созыкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Современным курсом развития техники и технологий является энерго- и ресурсосбережение, переход на возобновляемые источники энергии, эффективную транспортировку и накопление энергии, а также экономичное использование водных ресурсов.

Так, одним из представителей мультифункциональных материалов, отвечающих указанным областям применения, можно считать полититанаты калия (ПТК). Структура полититанатов калия представлена титан-кислородными октаэдрами, сочлененными через вершины и/или грани. В результате такого соединения могут образовываться как слоистые, так и туннельные структуры, в межслоевом пространстве которых располагаются катионы щелочных металлов. Ввиду наличия слабосвязанных катионов, данные соединения могут выступать как сорбенты органических и неорганических веществ, ионные проводники и ионообменники. Слоистая структура полититанатов позволяет применять их как антифрикционные материалы, при этом наноразмерные формы проявляют лучшие трибологические свойства по сравнению с микроразмерными частицами. Как и диоксид титана – полупроводниковый оксид, наиболее часто используемый в настоящее время в фотокатализаторах разложения органических загрязнителей – полититанаты щелочных металлов проявляют фотокаталитическую активность. Также показано, что ряд титанатов изменяет величину своей электропроводности в различных газовых атмосферах, что позволяет применять их в качестве активных элементов газовых сенсоров.

Несмотря на ранее проведенные исследования данного класса соединений, связанные с широким спектром его практических применений, в последнее десятилетие работы направлены на замещение части титана на другие двух-, трехвалентные металлы или декорирование поверхности частиц с целью изменения структуры и свойств получаемых фаз. Так, изоморфные замещения позволяют уменьшить ширину запрещенной зоны исходных полититанатов (3.2 – 3.4 эВ) и сдвинуть фоточувствительность в область видимого спектра. Имеются данные о том, что подобные замещения в титан-кислородных октаэдрах будут влиять на размеры межслоевого или

туннельного пространства в структуре конечного соединения, что позволит изменять величину проводимости ионного тока.

Получение ПТК в наноразмерном состоянии позволяет значительно увеличить площадь удельной поверхности получаемых частиц по сравнению с образцами, полученными керамическим методом синтеза, и значительно повысить эффективность их использования.

Целью данной работы является изучение взаимосвязи «состав – структура – свойства» при изовалентном замещении части титана в полтитанатах калия на двух-, трехвалентные металлы в различных условиях синтеза.

Для этого были сформулированы следующие **задачи**:

1. Изучение фазообразование в богатой титаном области систем $K_2O - TiO_2 - MeO (Me'_2O_3)$, где $Me = Ni, Mg$; $Me' = Al, Fe, Cr$.
2. Исследование влияния фазового состава, дисперсности и морфологии получаемых образцов на сорбционные и фотокаталитические свойства.
3. Изучение электропроводности полученных керамических материалов.

Научная новизна работы состоит в получении новых керамических материалов в системах $K_2O - TiO_2 - MeO (Me'_2O_3)$ где $Me = Ni, Mg$, $Me' = Al, Fe$ и Cr . Впервые выполнен синтез порошков прекурсоров методом пиролиза цитратно-нитратных композиций. Изучено влияние параметров и методов синтеза на сорбционные и фотокаталитические, а также электрофизические свойства конечных материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в определении оптимальных условий синтеза новых эффективных сорбентов и фотокатализаторов, а также ионных проводников на основе полтитанатов калия с замещением части атомов титана на атомы других двух- и трехвалентных металлов. Определение зависимости состава – структура – свойства в вышеуказанных системах.

Положения, выносимые на защиту

1. Синтезированные методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой наночастицы полтитанатов калия с

замещением 2.5 ат. % титана на алюминий, железо, никель и магний проявляют большую сорбционную емкость по отношению к модельному красителю – метиленовому голубому по сравнению с недопированными частицами, при этом сорбция является лимитирующей стадией и снижает величину фотокатализа.

2. Зависимость площади удельной поверхности получаемых гидротермальной обработкой частиц от состава при замещении титана магнием и никелем достигает максимума при замещении 2.5 ат. % допирующего металла.

3. Синтезированные методом пиролиза цитратно-нитратных композиций составы, с замещением 5 ат. % титана на исследуемые металлы, проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения модельного красителя при облучении видимым светом, включающим ближний УФ. В зависимости от состава скорость реакции фотокаталитического разложения метиленового голубого составляет от 2.33 до $6.82 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

4. С использованием цитратно-нитратного метода синтеза получены порошки общей формулой $\text{K}_2\text{O} \cdot n(\text{Me}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_{1.95}$, ($\text{Me}=\text{Al}, \text{Fe}$), а n от 1 до 6 с шагом в единицу, и керамика на их основе. Установлен фазовый состав данных образцов, который в зависимости от n содержит полтитанаты со структурой типа лепидокрокита, голландита, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, либо их смеси. Показано, что наилучшей электропроводностью (до $4.75 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ при температуре 700°C) обладают слоистые титанаты типа лепидокрокита, формирующиеся в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при большом содержании калия составы ($n = 1, 2$). Это допускает их применение в качестве твердых электролитов.

Степень достоверности результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается применением современных и взаимодополняющих физико-химических методов исследования, воспроизводимостью синтеза. Приводимые данные находятся в соответствии с имеющимися экспериментальными результатами других авторов. Работа выполнялась с применением современного оборудования Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, совместной

Междисциплинарной лаборатории природных и техногенных объектов ИХС РАН и ИГГД РАН, а также АО «КОНЦЕРН «ЦНИИ «ЭЛЕКТРОПРИБОР».

Методология и методы исследования. Порошки исследуемых полтитанатов калия синтезировали двумя методами:

1. Пиролизом цитратно-нитратных композиций были синтезированы составы согласно стехиометрии $K_2Me^{III}_{0.3}Ti_{5.775}O_{13}$ ($Me = Al, Fe, Cr$) и $K_2Me^{II}_{0.2}Ti_{5.925}O_{13}$ ($Me = Ni, Mg$), а также ряд составов с соотношением исходных оксидов $K_2O : n(Me,Ti)O_2$, где $n = 1 - 6$ с шагом в 1 и $Me = Al, Fe$;

2. Соосаждением оксидов с последующей гидротермальной обработкой синтезированы ряд составов с отношением исходных металлов: $2.5 Me : 97.5 Ti$ ($Me = Ni, Mg, Al, Fe, Cr$), а также составы $x Me : 100-x Ti$, где $x = 4, 6, 8, 10$, а $Me = Ni, Mg$.

В качестве объектов исследования выступали порошки синтезированных полтитанатов, а также керамические материалы на основе составов, полученных пиролизом цитратно-нитратных композиций.

Исследования выполнены с привлечением рентгенофазового анализа, а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, совмещенной с микрорентгеноспектральным анализом. Изучение морфологических характеристик полученных образцов производили методом низкотемпературной сорбции/десорбции азота. Распределение частиц по размерам и измерение ζ -потенциала выполняли с использованием метода фотон-корреляционной спектроскопии. Выполнен комплексный термический анализ для оценки правильности подобранного соотношения исходные компоненты – топливо. Сорбционную и фотокаталитическую активность порошков оценивали по реакции сорбции / разложения органического красителя: метиленового голубого (МГ). Для определения ширины запрещенной зоны использовалась математическое преобразование спектров диффузного отражения функцией Кубелки-Мунка. Электрофизические измерения производили на керамических образцах двухконтактным методом в трубчатой печи, в интервале температур от 150 до 700 °С. Ряд составов был исследован методом

импедансной спектроскопии для разделения вкладов электросопротивления объема и границ зерна, а также электродных процессов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на 6 конференциях: V междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва 2019 г.; XVII и XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург 2019 и 2020 гг.; V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Иваново 2021 г.; VI Международная научная конференция по химии и химической технологии, Иваново 2021 г.; X Всероссийская конференция Керамика и композиционные материалы, Сыктывкар 2021 г.

По теме диссертации опубликовано 13 работ, среди которых 4 статьи в журналах, включенных в рекомендованный список ВАК РФ и включенных в международные научные базы данных Web of Science и Scopus (1 – Журнал неорганической химии, 1 – Журнал прикладной химии, 2 – Физика и химия стекла).

Личный вклад соискателя состоял в постановке задач исследования, выполнении работ по синтезу и подбору оптимальных его условий, обработке и интерпретации полученных результатов исследований различных характеристик образцов, подготовке и написании научных публикаций под руководством научного руководителя.

Структура и объем работы. Текст диссертационной работы состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, состоящего из 171 наименования. Общий объем текста диссертации составляет 116 страниц, в который входят 39 рисунков и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, дана общая характеристика работы, включая теоретическую и практическую значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературы, состоящий из 3 разделов и заключения. В первом разделе представлена общая информация о полиитанатах калия, их строении и основных структурных особенностях. Во втором разделе приводится информация о свойствах полититанатов калия, исследованных в предыдущие годы. В третьем разделе указаны методы синтеза, применяемые для получения различных форм полититанатов калия, в том числе наноразмерных. В заключении к главе приведены выводы по обзору, сформулированы задачи для дальнейших исследований.

Во второй главе содержится методическая часть синтеза изучаемых материалов. Описаны методы исследования и подходы, применяемые в работе. Эта глава состоит из 2 разделов.

В первом разделе содержится информация об особенностях синтеза полититанатов калия. *Метод пиролиза цитратно-нитратных композиций* для исследуемых соединений применяется впервые. Он заключается в использовании в качестве реактивов азотнокислых солей металлов и лимонной кислоты, которая выступает в качестве комплексообразователя, восстановителя и топлива. Синтез начинали со смешивания безводного хлорида титана с водой и последующим осаждении путем добавления водного раствора аммиака до достижения pH 9.5. Полученный осадок отмывали от примесей и растворяли в смеси концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода. В полученный раствор вводили растворы нитрата калия и трехвалентных металлов (Al, Fe, Cr). Растворы исходных солей двухвалентных металлов получали растворением MgO с разбавленной азотной кислотой, а никель вводили в состав смеси в виде раствора цитрата, который получали реакцией карбоната никеля основного ($\text{Ni}_3(\text{OH})_4\text{CO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$) с лимонной кислотой ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$). Соотношения вводимых металлов рассчитывали согласно желаемой стехиометрии. Количество органического топлива определяли исходя из содержания азота в азотнокислых солях, входящих в состав композиции.

В нашей работе количество восстановителя, соответствовало расчетному, т. е. соответствовало режиму объемного горения смеси. После получения конечного раствора производили его высушивание при

температуре 100 °С. Первичный обжиг для получения порошков рассматриваемых составов выполняли при температуре 650 °С на воздухе в муфельной печи в течение 1 часа. Данная температура была выбрана экспериментально и соответствовала полному сгоранию органической составляющей ксерогеля и полной кристаллизации.

Метод соосаждения с последующей гидротермальной обработкой. В данном методе порошком прекурсором для гидротермальной обработки выступает совместно осажденная смесь гидроксидов выбранных металлов. Осаждение производили в среде с pH 9, после чего получившиеся осадки тщательно промывали от растворимых примесей дистиллированной водой и фильтровали до достижения отрицательной реакции на ионы хлора. Перед гидротермальной обработкой осадки высушивали при T=100 °С в течение 3 часов и измельчали в ступке. Соотношение воздушно-сухого порошка и 10 М водного раствора КОН составляло 5 г на 100 мл раствора, объем полученной суспензии выбирался таким образом, чтобы автоклав был заполнен на 80 % внутреннего объема.

После окончания гидротермальной обработки продукты реакции сливали в фарфоровые чаши и отмывали от непрореагировавших реагентов дистиллированной водой методом декантации. Процесс отмывки контролировали по реакции на фенолфталеин. Затем для удаления остатков воды их высушивали в термостате при температуре 100 °С.

Во втором разделе описаны примененные в ходе работы методы исследования. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН 3М, а обработку полученных дифрактограмм выполняли в программном комплексе PANalytical X'Pert HighScorePlus, включающем в себя базы дифракционных стандартов PDF2 ICDD 2022 года, а также COD (Crystallography Open Database) 2022 года. Сканирующая электронная микроскопия выполнялась на электронном микроскопе Tescan Mira 3 при ускоряющем напряжении 15 кВ с использованием штатного BSE детектора. Приставка для микрорентгеноспектрального анализа – X-Max от Oxford Instruments. Просвечивающую электронную микроскопию выполняли на микроскопе высокого разрешения JEOL-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ. Фотон-корреляционную спектроскопию выполняли на

лазерном анализаторе Brookhaven NanoBrook 90Plus, длина волны излучения лазера 678 нм, мощность 35 мВт. В качестве дисперсной среды выступала дистиллированная вода. Определение морфологических характеристик получаемых порошков, удельной поверхности и распределение пор по размерам выполняли на основании изотерм низкотемпературной сорбции – десорбции азота на приборе Quantachrome NOVA 1200e. Комплексный термический анализ проводили на установке синхронного термического анализа NETZSCH STA 429 CD с использованием квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C и платино-платинородиевого держателя для образцов типа «TG + DSC». Спектральные методы исследования включали в себя изучение поведения образцов в растворе модельного красителя – метиленового голубого, на спектрофотометре ПЭ-5400УФ с использованием кварцевых кювет толщиной 10 мм для оценки сорбционной и фотокаталитической активности. А также измерение спектров диффузного отражения на спектрофотометре Shimadzu 2400UV с приставкой – интегрирующая сфера Shimadzu ISR-2600. Электрофизические измерения получаемых керамических материалов выполняли с помощью автоматического RLC-метра FLUKE PM6306 в электрофизической ячейке, помещенной в трубчатую печь SNOL 1250/2.5 оснащенную регулятором температуры Polikon 814. Годографы импеданса измеряли в диапазоне частот от 2 МГц до 2 Гц, используя Impedancemeter Elins Z-2000 и программное обеспечение прибора. Моделирование эквивалентных схем выполняли в программе ZView ver. 3 (Scribner Associates Inc.)

В третьей главе обсуждаются результаты исследования порошков полититанатов калия, синтезированные методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой. В разделе 3.1 рассматриваются порошки составов с отношением исходных металлов 2.5 Me : 97.5 Ti, где Me = Ni, Mg, Al, Fe, Cr.

Для определения оптимальной температуры гидротермальной обработки (и, как следствие, давления в автоклаве) была выполнена серия синтезов при температурах 120, 150 и 180 °С. Полученные порошки были исследованы методом рентгенофазового анализа (рисунок 1).

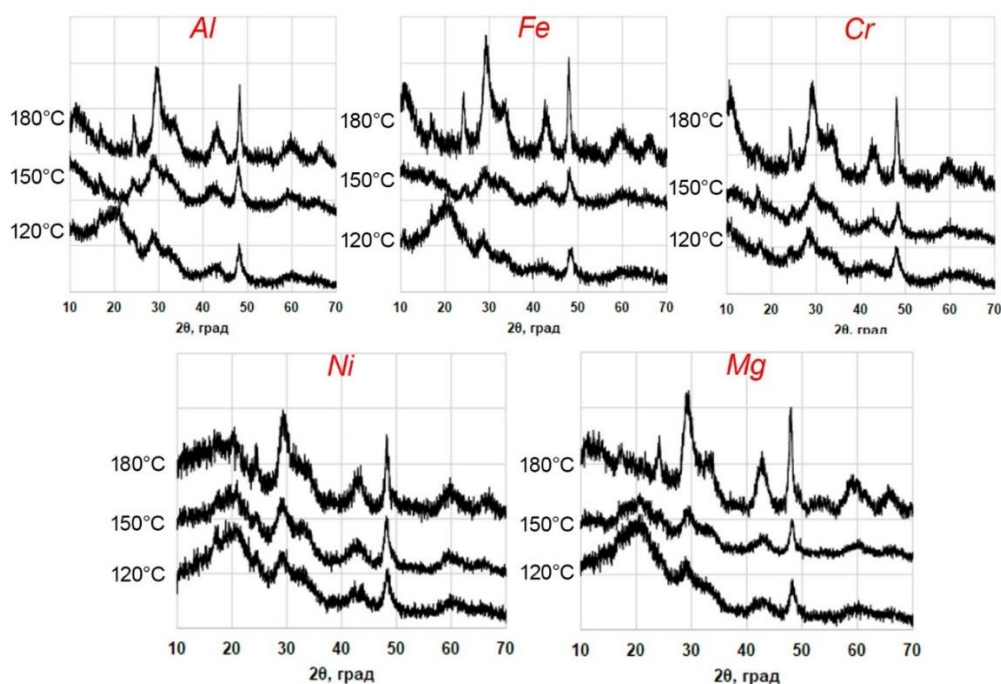


Рисунок 1. Дифрактограммы порошков в зависимости от состава и температуры гидротермальной обработки

Установлено, при температуре 120 °С наблюдается первичная кристаллизация наночастиц, так как присутствует небольшое количество слабых рефлексов и видно сильное аморфное гало в интервале углов $2\theta = 12^\circ\text{--}25^\circ$. С увеличением температуры до 150 °С видно, что гало становится меньше и возрастает интенсивность пиков. В итоге во всех образцах, за исключением состава с добавлением оксида никеля, наблюдается исчезновение гало, что говорит о полной конверсии аморфного осадка совместно осаждённых оксидов, использованных в качестве прекурсоров, в наноразмерные кристаллические частицы.

Исходя из этого, все дальнейшие исследования физико-химических характеристик проводили на нанопорошках, полученных при гидротермальной обработке при 180 °С.

Стоит отметить, что положения пиков на дифрактограмме образцов можно соотнести с фазой туннельного гексатитаната калия $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Полученные рентгенограммы для нанопорошков хорошо согласуются с уже известными литературными данными. Ввиду того, что рефлексы уширены и перекрывают друг друга, можно утверждать, что формируются наноразмерные формы титаната калия.

Исследования на растровом сканирующем и просвечивающем электронном микроскопе показали, что в большинстве полученных составов после гидротермальной обработки формируются наночастицы с внешним диаметром ≈ 10 нм и средней длиной более 1000 нм, в то время как, в образцах, содержащих хром, наблюдаются плотноупакованные агломераты нанослоев (рисунок 2 и 3).

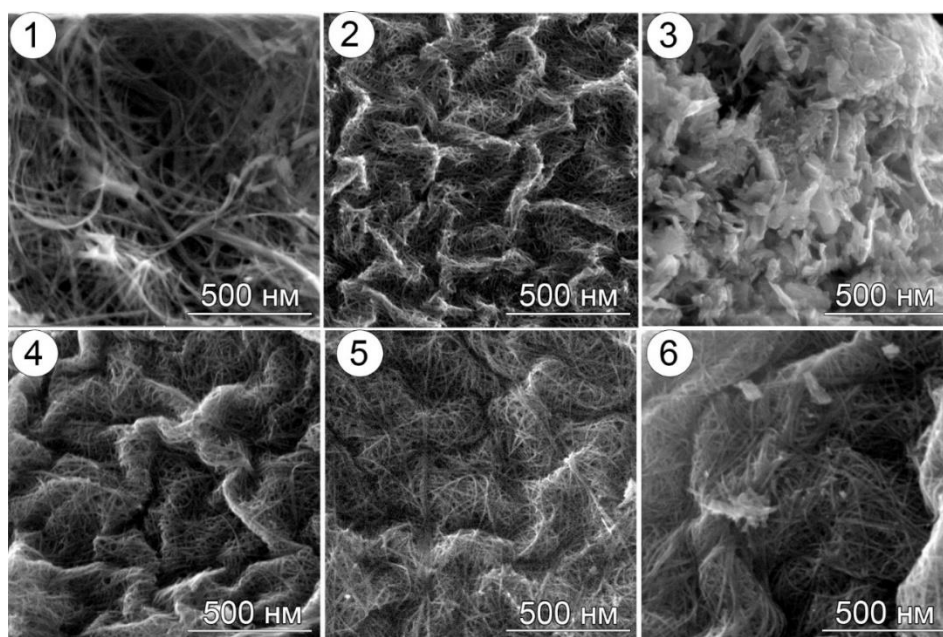


Рисунок 2. Микрофотографии со СЭМ образцов состава с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti; Me = 1 - Al, 2 - Fe, 3 - Cr, 4 - Ni, 5 - Mg, 6 – без замещения

При изоморфном замещении в октаэдрическом слое изменяются два параметра – средний заряд поверхности и геометрические параметры (за счет изменения среднего ионного радиуса центральных атомов в октаэдрах, образующих слой). Так, ионный радиус по Шеннону шести координированных ионов составляет: $\text{Al}^{3+}=0.53$, $\text{Fe}^{3+}=0.55$, $\text{Ti}^{4+}=0.61$, $\text{Cr}^{3+}=0.62$, $\text{Ni}^{2+}=0.69$, $\text{Mg}^{2+}=0.72$. Ввиду того, что ионные радиусы хрома и титана достаточно близки, не происходит сильного геометрического искажения в слое, но, вероятно, заряд поверхности изменяется в достаточной степени, чтобы препятствовать скручиванию в наноструктуры.

На основании микро-рентгеноспектрального анализа порошков состава 2.5 Me : 97.5 Ti (Me = Al, Fe, Cr, Ni, Mg) установлено, что калий остается в структуре и его соотношение с металлами равно $[\text{K}] / [\text{Ti}, \text{Me}] \approx 3.23 - 3.57$, что также позволяет отнести данные соединения к фазе $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

с замещением части титана на атомы соответствующего допирующего металла.

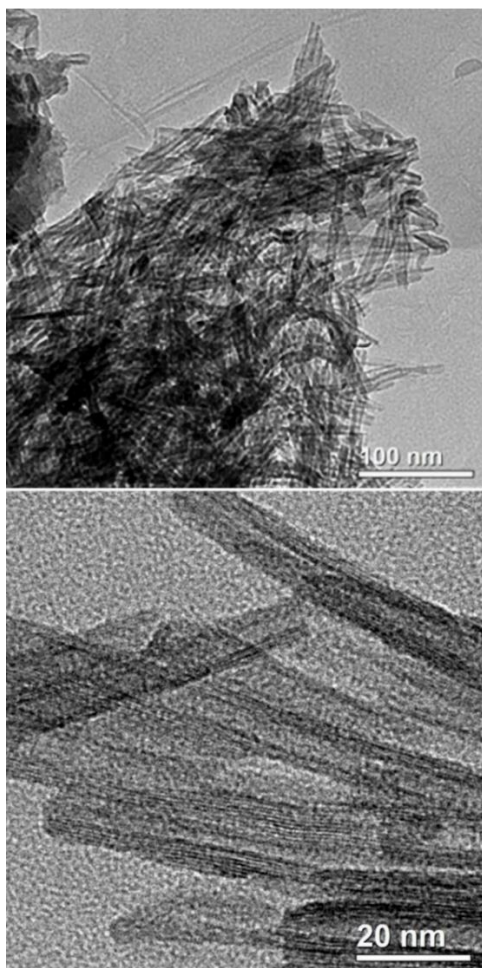


Рисунок 3. Микрофотографии с ПЭМ для образца с замещением 2.5 Al : 97.5 Ti

Так как процессы фотокатализа и сорбции происходят, как правило, на поверхности наноразмерных материалов, методом низкотемпературной сорбции – десорбции азота исследовались параметры поверхности для всех полученных составов.

Так, образцы наноструктур имели удельную поверхность в диапазоне от 277.7 до 310 м²/г в то время, как недопированные трубки полтитаната калия показали значение в 284 м²/г. Площадь удельной поверхности синтезированных образцов превосходит значения для аналогичных наночастиц, приведенных в литературе. Так, протонированная форма титанатных нанотрубок может иметь $S_{уд.}$ в 250 – 280 м²/г, у натриевых нанотрубок 205 – 247 м²/г, а у нанотрубок с замещением части

титана кобальтом 243 м²/г. Данный результат может быть объяснен применением различных исходных прекурсоров для гидротермальной обработки, т.е. оксида титана в форме рутила, анатаза или их смесей. Это позволяет утверждать, что осажденный из раствора гидратированный диоксид титана приводит к увеличению удельной поверхности наночастиц полтитанатов калия.

При измерении удельной поверхности получаемых наноразмерных частиц были построены изотермы сорбции / десорбции, представленные на рисунке 4. Данные изотермы относятся к IV типу по классификации ИЮПАК, что позволяет нам характеризовать полученные образцы как мезопористые (размер пор от 2 до 50 нм). Вогнутый характер изотерм

(кроме образца с добавлением оксида хрома) говорит о слабом взаимодействии адсорбат – адсорбент. В случае образца с введением хрома – петля гистерезиса смещена в область меньших давлений, что может свидетельствовать о более сильном взаимодействии адсорбат – адсорбент.

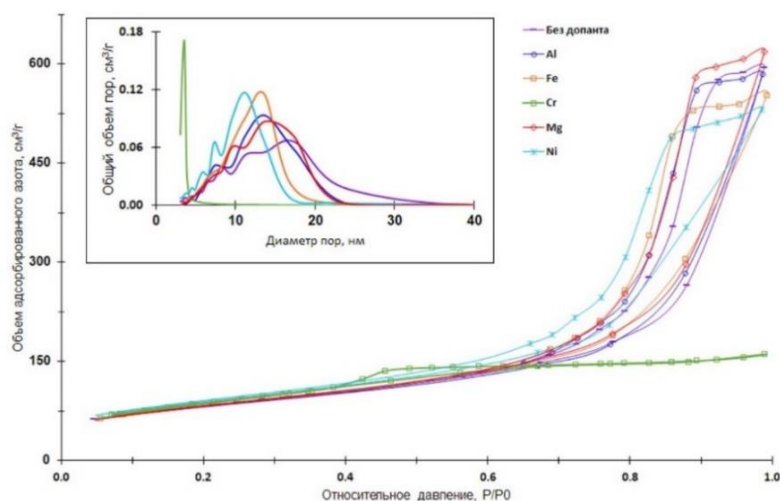


Рисунок 4. Изотермы сорбции/десорбции азота образцами состава 2.5 Me : 97.5 Ti и без замещения. И вставка с распределением пор в них по размерам

На основании полученных изотерм методом ВЖН были рассчитаны размеры пор в исследуемых составах (врезка на рисунке 4). Так, средний размер пор для всех образцов находится в диапазоне 11.3–13.7 нм.

Для недопированных нанотрубок соответственно 17.4 нм, а для образца с замещением части титана хромом 3.5 нм.

Исходя из полученных микрофотографий, изотерм сорбции /десорбции азота и распределения пор по размерам, можно сделать вывод о том, что образцы с добавлением оксида хрома представляют из себя двумерные листы, с которыми взаимодействие азота не ослабляется влиянием капиллярного эффекта, характерного для мезопористых объектов.

Так как замещение части титана выполнялось, в том числе, и для сенсibilизации поверхности итоговых частиц, оптическим методом была оценена ширина запрещенной зоны (ШЗЗ). Для этого измерялись спектры диффузного отражения. Полученные спектры в координатах падающей длины волны и интенсивности отражения, а также, рассчитанные на их основании, графики функции Кубелки – Мунка, представлены на рисунке 5. Исходя из этих данных была определена ширина запрещенной зоны для каждого образца. Для большинства образцов ШЗЗ находится в диапазоне 3.53 – 3.56 эВ, так же, как и для недопированного состава. Однако в образце с замещением 2.5 ат. % титана железом происходит существенное смещение

края поглощения в более длинноволновую область спектра (2.92 эВ). Это может свидетельствовать в пользу большей фотокаталитической активности данного состава.

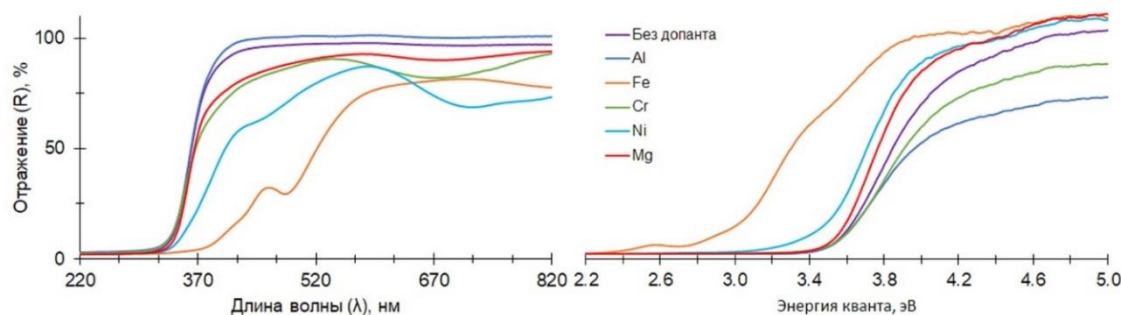


Рисунок 5. Спектры диффузного отражения слева и графики функции Кубелки - Мунка справа для образцов состава 2.5 Me : 97.5 Ti и для недопированного образца TiO_2

Значение ζ -потенциала и подвижности для исследуемых частиц, представленные в таблице 1, показывают отрицательный заряд, что говорит в пользу высоких сорбционных характеристик в отношении катионных красителей.

Таблица 1. Электрокинетические характеристики водной суспензии исследуемых образцов с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti

Me	-	Al	Fe	Cr	Mg	Ni
ζ -потенциал, мВ	-43.00 ± 3.45	-28.04 ± 1.71	-39.53 ± 2.21	-36.98 ± 4.69	-38.79 ± 6.94	-36.58 ± 3.91
Подвижность, (мкм/с)/(В/см)	-3.32 ± 0.27	-3.03 ± 0.54	-3.11 ± 0.14	-2.88 ± 0.37	-3.03 ± 0.54	-3.36 ± 0.27

В связи с этим, и основываясь на литературных данных, сорбционная емкость рассматриваемых составов анализировалась в отношении катионного красителя – метиленового голубого.

Для всех образцов была измерена величина сорбции в двух режимах. Статический, исходная концентрация раствора составляет 28 мг/л, виала емкостью 20 мл и ≈ 20 мг исследуемого порошка-сорбента, перемешивание на магнитной мешалке не используется. Динамический режим, исходная концентрация раствора 187 мг/л, виала емкостью 20 мл и ≈ 20 мг исследуемого порошка-сорбента, при этом используется перемешивание на магнитной мешалке. Итоговые данные для статического режима представлены на рисунке 6. Как видно из графиков все образцы, за исключением образца с замещением хромом, практически полностью

извлекают краситель из раствора, при этом сорбционная емкость на 1.5–2 % больше, чем у образца без замещения (пунктирная линия).

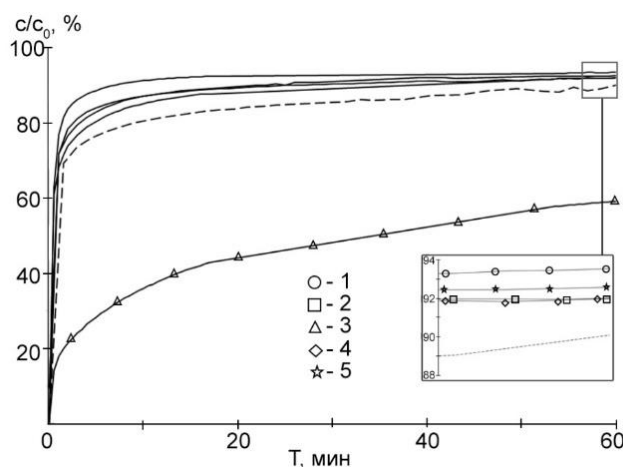


Рисунок 6. Кинетические кривые сорбции метиленового голубого образцами с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti, где Me = Al (1), Fe (2), Cr (3), Mg (4) и Ni (5) (сплошная линия) и незамещенного состава (пунктирная линия)

Облучение образцов в статическом режиме не дало значительного изменения в количестве удаляемого красителя. Данный эффект, возможно, проявляется из-за большой адсорбции красителя на поверхности наночастиц, что приводит к препятствованию процессу облучения и образования электрон-дырочных пар на их поверхности. Поэтому можно

сделать вывод о сорбции как о лимитирующей стадии при использовании данных наночастиц и незначительной роли фотокатализа в обесцвечивании рассматриваемого раствора при статичном методе измерений.

Далее для образцов, содержащих никель и хром, а также недопированного состава, были построены изотермы сорбции, представленные на рисунке 7. Как видно из графиков во всех случаях полученные значения хорошо согласуются с моделью сорбции по уравнению Ленгмюра:

$$Q = (Q_{\max} * K_L * C_p) / (1 + K_L * C_p),$$

где Q – сорбционная емкость образца по результатам измерения, мг/г; $Q_{\max}$ – максимальная сорбционная емкость, мг/г; C_p – равновесная концентрация по результатам измерения, мг/л; K_L – константа Ленгмюра, характеризующая прочность связи между элементом и сорбционными участками и энергию их взаимодействия, л/г.

Хорошее соответствие данной модели позволяет характеризовать рассматриваемые образцы как имеющие однородную поверхность с одним типом связывающих участков, так называемым идеальным слоем, а также определить максимальную сорбционную емкость ($Q_{\max}$).

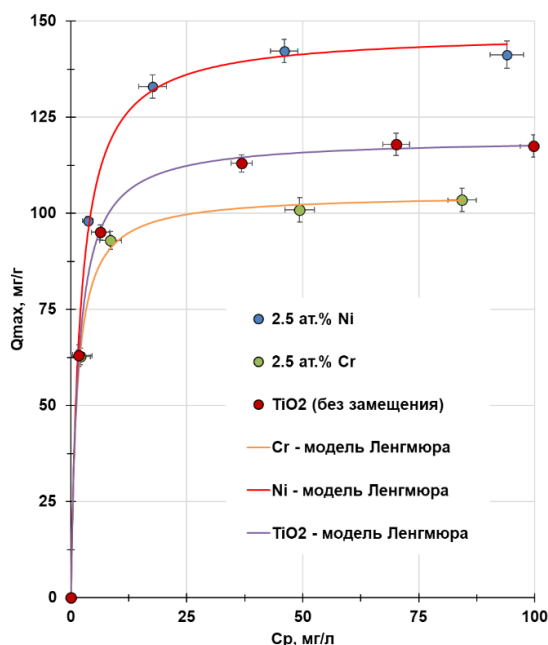


Рисунок 7. Изотермы сорбции для образцов с замещением и без, а также расчетные изотермы по модели Ленгмюра

сорбции, а вместе с ним и фотокатализ, стремительно протекает в первые 5 минут, затем происходит его замедление и выход к равновесным значениям.

В разделе 3.2 рассматриваются порошки, полученные соосаждением с последующей гидротермальной обработкой ряда составов с отношением исходных металлов $x \text{ Me} : 100-x \text{ Ti}$, $x = 4, 6, 8, 10$; $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mg}$.

РФА показал, как и в предыдущих экспериментах, образуются наноразмерные формы полтитаната калия, это говорит о том, что увеличение замещения титана указанными металлами не влияет на процесс образования наноструктур.

С целью определения влияния замещения на морфологию получаемых частиц была измерена величина их удельной поверхности, итоговые результаты представлены на рисунке 10.

Для образца с соотношением $2.5 \text{ Ni} : 97.5 \text{ Ti}$ максимальная сорбционная емкость составила $147.07 \pm 1.89 \text{ мг/г}$, для частиц без замещения $119.48 \pm 0.68 \text{ мг/г}$, а для $2.5 \text{ Cr} : 97.5 \text{ Ti}$ – $104.99 \pm 1.07 \text{ мг/г}$.

Рассчитанные величины значительно превышают значения, полученные для статического режима, поэтому дополнительно были выполнены измерения в динамическом режиме.

Из кинетических кривых для динамического режима (рисунок 8 и рисунок 9) видно, что процесс

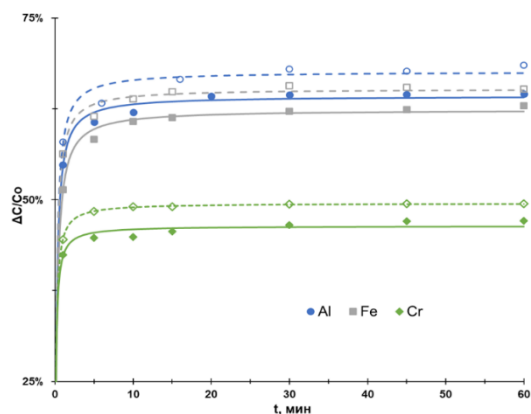


Рисунок 8. Кинетические кривые сорбции (сплошная линия) и фотокатализа (пунктирная линия) метиленового голубого образцами состава с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti

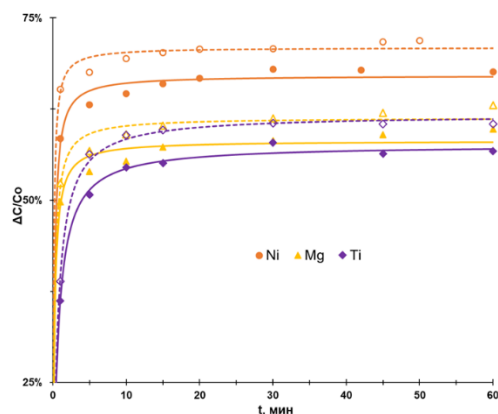


Рисунок 9. Кинетические кривые сорбции (сплошная линия) и фотокатализа (пунктирная линия) метиленового голубого образцами состава с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti и состава без замещения

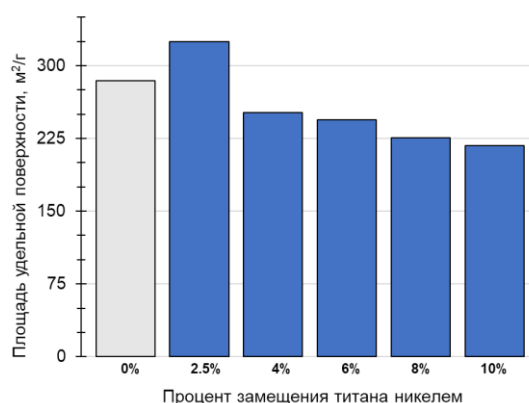
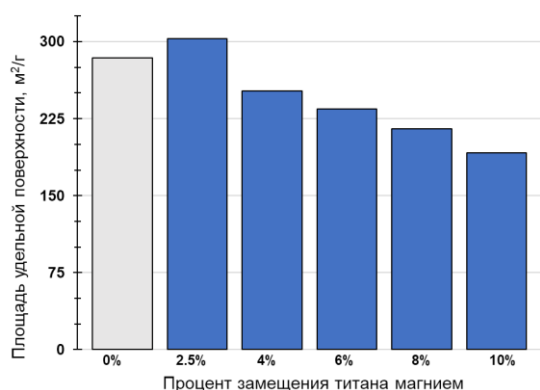


Рисунок 10. Площадь удельной поверхности в зависимости от количества замещения титана. Слева магнием, справа никелем

С увеличением количества замещаемого металла происходит уменьшение площади удельной поверхности получаемых частиц, это может быть связано с тем, что введение большего количества допирующих металлов приводит к увеличению искажения в октаэдрах и изменению заряда поверхности слоев, образующих трубки и, как следствие, к более сильному скручиванию и уменьшению площади удельной поверхности.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследования порошков полититанатов калия, синтезированных методом пиролиза цитратно-нитратных композиций. В ходе работы цитратно-нитратным методом были получены образцы составов, согласно стехиометрии $K_2Me^{III}_{0.3}Ti_{5.775}O_{13}$ и

$K_2Me^{II}_{0.2}Ti_{5.925}O_{13}$, что соответствует замещению 5 ат. % титана, в туннельном гексатитанате калия $K_2Ti_6O_{13}$.

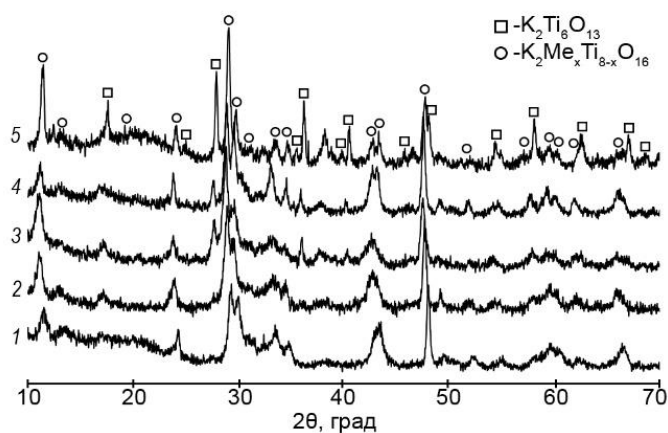


Рисунок 11. Дифрактограмма образцов на основе гексатитаната калия с замещением 5 ат. % титана исследуемыми металлами (1-Al, 2-Fe, 3-Cr, 4-Ni, 5-Mg), сожженными при $t=650\text{ }^{\circ}\text{C}$

После первичного сжигания ксерогеля при температуре $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ в образцах присутствовали две кристаллические фазы, соответствующие структурам типа голландита ($K_2Me_xTi_{8-x}O_{16}$) и гексатитаната калия – $K_2Ti_6O_{13}$ (рисунок 11).

Площадь удельной поверхности полученных порошков находилась в интервале от 5.8 до $13.2\text{ м}^2/\text{г}$.

Ширина запрещенной зоны, рассчитанная на основе графиков

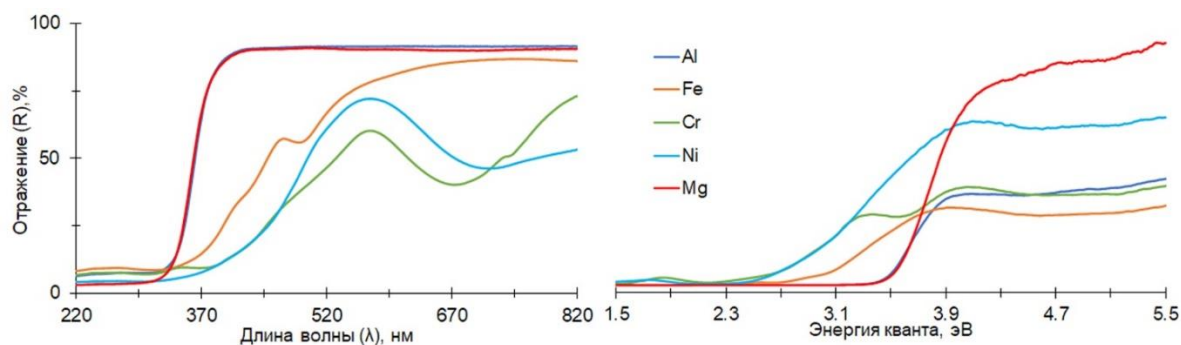


Рисунок 12. Спектры диффузного отражения (слева), графики функции Кубелки-Мунка образцов с замещением 5 ат. % титана на исследуемые металлы функции Кубелки-Мунка (рисунок 13), снижалась до значений $2.5 - 2.7\text{ эВ}$ в случае введения хрома, никеля и железа.

Для образцов, синтезированных цитратно-нитратным методом, при стационарном методе измерения наблюдаются значительно меньшие величины сорбции красителя из раствора, что, вероятно, связано с большим размером частиц получившихся материалов и меньшей удельной поверхностью по сравнению с составами, полученными гидротермальной обработкой. Однако, при облучении данных образцов УФ-лампой во всех случаях происходит уменьшение концентрации красителя в растворе, по

сравнению со значениями, полученными без облучения (рисунок 13) за счет его фотокаталитической деградации.

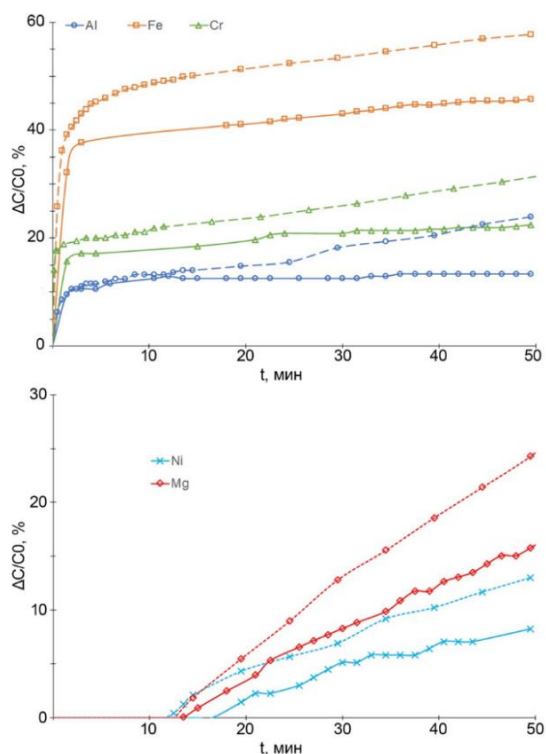


Рисунок 13. Кинетические кривые сорбции метиленового голубого образцами состава: сверху Al, Fe и Cr внизу Ni и Mg, где сплошная линия – необлученные растворы, пунктирная – облученные УФ-лампой

В разделе 4.2 обсуждаются данные по фазообразованию в системе $K_2O - TiO_2 - Fe_2O_3$ и физико-химические исследования полученных соединений. Показано, что с уменьшением количества вводимого калия в исходную шихту происходит образование последовательных структур: состав со слоистой структурой лепидокрокита – состав из смеси слоистого и туннельного полититаната – состав с туннельной структурой голландита.

Для данных образцов была измерена температурная зависимость проводимости в интервале температур 150–700 °С.

Данные, рассчитанные в удельных

величинах, представлены на рисунке 14. Видно, что фаза со слоистой структурой лепидокрокита проявляет на 2 порядка большую проводимость по сравнению с образцами, содержащими фазу голландита. Двухфазные же образцы проявили наименьшую проводимость в ряду 3–4–5, что может быть связано с микроструктурными особенностями формирующейся керамики. На основании полученных данных была рассчитана энергия активации проводимости для каждого из образцов. Итоговые данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Энергия активации синтезированных составов в системе $K_2O - TiO_2 - Fe_2O_3$

№ состава	1	2	3	4	5	6
$E_{ак}, эВ$	0.698	0.750	0.702	0.778	0.716	0.594

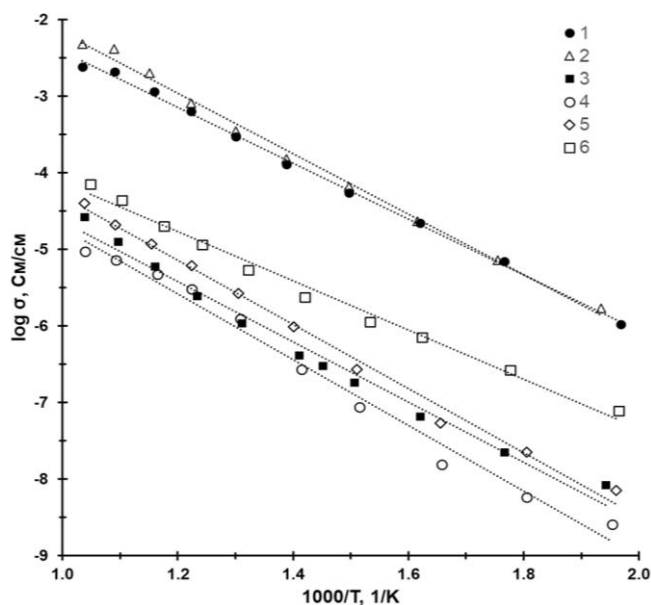


Рисунок 14. Температурная зависимость проводимости синтезированных составов в системе $K_2O - TiO_2 - Fe_2O_3$. Где номер кривой соответствует n от 1 до 6 в стехиометрическом соотношении исходных оксидов $K_2O : n(0.1Fe0.9Ti)O_{1.95n+1}$

Ритвельда. В образцах, содержащих ПТК ($n = 3-5$), электропроводность существенно ниже, чем в однофазных, вероятно из-за высокого сопротивления полтитаната $K_2Ti_8O_{17}$. Составы 4 и 5, представляющие из себя смесь из ПТК и $K_2(Fe_yTi_{8-y})O_{16}$, постепенно увеличивают свою проводимость с увеличением доли голландитовой фазы.

В разделе 4.3 обсуждаются данные по фазообразованию в системе $K_2O - TiO_2 - Al_2O_3$ и физико-химические исследования полученных соединений. Образцы были исследованы методом РФА. Из полученных данных следует, что образцы керамики представляют из себя гомогенные образцы (состав 1 и 7) или смесь двух либо трех кристаллических фаз: $K_2Ti_6O_{13}$, голландита $K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$, а также, при высоком значении n , оксида титана в форме рутила, что хорошо согласуется с литературными данными, в которых была рассмотрена аналогичная часть системы $K_2O - Al_2O_3 - TiO_2$, но синтезированная твердофазным методом синтеза.

Данные по электропроводности синтезированных образцов представлены на рисунке 15 в координатах логарифма удельной

Составы 1 и 2, имеющие структуру лепидокрокита, проявляют наиболее высокие значения электропроводности ($\sigma_{700\text{ }^{\circ}C} = 2.42 \cdot 10^{-3}$ и $4.74 \cdot 10^{-3}$ См/см соответственно). По-видимому, это связано с наличием вакантных позиций для ионов калия и кислорода в структуре, которое может приводить как к повышению К-ионной, так и к возникновению кислородной проводимости. Наличие данных вакансий установлено исходя из результатов расчета степени заполнения позиций методом

проводимости и абсолютной температуры. Как видно из графиков все образцы имеют два линейных участка 250–450 °С и 450–750 °С. Причиной

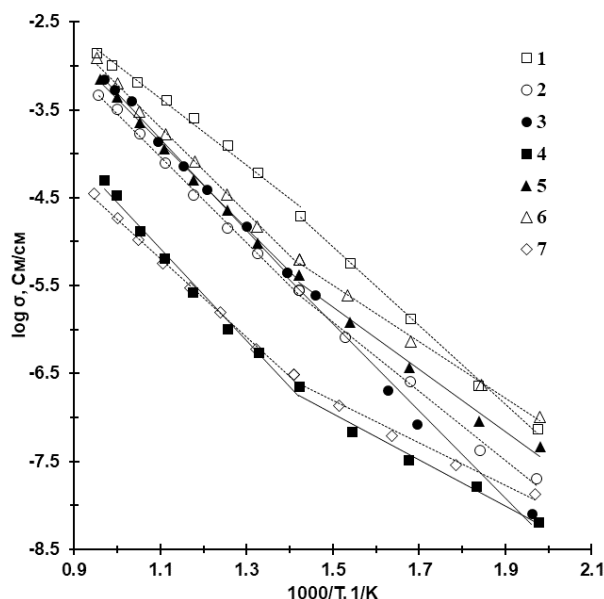


Рисунок 15. Температурная зависимость проводимости синтезированных составов в системе $K_2O - TiO_2 - Al_2O_3$. Где номер кривой соответствует n от 1 до 6 в стехиометрическом соотношении исходных оксидов $K_2O : n(0.1Al0.9Ti)O_{1.95n+1}$
 $n=7$ – однофазный образец со структурой голландита

такого перегиба при температуре ≈ 450 °С может являться появление внутренних кислородных дефектов внутри титанатов калия, что приводит к увеличению общей величины проводимости, однако также увеличивает энергию активации. Из графиков видно, что однофазный образец на основе гексатитаната калия проявляет наибольшую проводимость, а однофазный голландит – наименьшую. Можно сделать вывод, что в ряду составов от $K_2Ti_6O_{13}$ до

$K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ происходит последовательное уменьшение проводимости ввиду структурных различий этих соединений.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы образцы наночастиц полититанатов калия из совместно осажденных оксидов различных двух- трехвалентных металлов и титана в гидротермальных условиях.
2. Показано, что образуются нанотрубки (за исключением образцов с замещением хромом) с развитой удельной поверхностью (277 до 310 м²/г), проявляющие сорбционные свойства по отношению к органическому красителю метиленовому голубому (наибольшую сорбционную емкость проявил образец состава 2.5 Ni : 97.5 Ti = 124±3 мг/г).
3. Установлено, что процесс адсорбции протекает в первые 15 минут взаимодействия, а затем наблюдается внутричастичная диффузия красителя. Ввиду этого, образцы не проявляют высокой

фотокаталитической активности и величина удаляемого красителя при облучении изменяется незначительно (~ 5% - 7% в зависимости от состава).

4. Замещение 2.5 ат. % титана приводит к незначительному увеличению удельной поверхности, при дальнейшем повышении количества замещающего металла $S_{уд}$ снижается. Это делает вышеуказанные составы наиболее перспективными для применения в качестве сорбентов.

5. Впервые получены образцы полтитанатов калия пиролизом цитратно-нитратных композиций. Рассчитано оптимальное количество органического топлива (лимонной кислоты) необходимого для реакции объемного горения получаемой исходной композиции.

6. Установлено, что образцы, синтезированные методом пиролиза, проявляют большую фотокаталитическую активность $k=2.33-6.82 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ по сравнению с наночастицами, формирующимися в гидротермальных условиях.

7. Показано, что образцы со слоистой структурой типа лепидокрокита, полученные в системе $K_2O - TiO_2 - Fe_2O_3$ методом цитратно-нитратного синтеза, проявляют наибольшую электропроводность среди всех исследованных образцов (до $4.75 \cdot 10^{-3}$ См/см при температуре 700 °С), что допускает их применение в качестве твердых электролитов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Морозов, Н.А.** Влияние методов синтеза на фотокаталитические и сорбционные свойства полтитанатов калия, допированных ионами двух- и трехвалентных металлов / Н.А. Морозов, О.Ю. Синельщикова, Н.В. Беспрозванных, Т.П. Масленникова // Журнал неорганической химии – 2020 – Т.65(8) – С. 1019–1026.
2. Беспрозванных, Н.В. Синтез и физико-химические свойства сложных оксидов $K_2Me_xTi_{8-x}O_{16}$ (Me=Mg, Ni, Al) со структурой типа голландита / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова, **Н.А. Морозов**, С.К. Кучаева, А.Ю. Постнов // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т.93(8). – С.1098–1104.
3. **Морозов, Н.А.** Цитратно-нитратный синтез и электрофизические свойства керамики в системе $K_2O-TiO_2-Fe_2O_3$ / Н.А. Морозов, О.Ю. Синельщикова, Н.В. Беспрозванных, В.Л. Уголков // Физика и химия стекла. – 2021. – Т.47(5). – С. 561–571.
4. **Морозов, Н.А.** Синтез методом пиролиза и электрофизические свойства керамики на основе системы $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$ / Н.А. Морозов, О.Ю. Синельщикова, Н.В. Беспрозванных // Физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47(6). – С. 673-677.
5. **Морозов Н.А.**, Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Гатина Э.Н., Масленникова Т.П. Сорбция метиленового голубого наночастицами полтитанатов калия, допированных трехвалентными металлами (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) // Пятый

междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва. 30 октября - 1 ноября 2019 г. Сборник материалов. ТОМ II - М: ООО «Буки Веди», 2019 г, С.221-223.

6. **Морозов Н.А.**, Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. Гидротермальная обработка и пиролиз цитратно-нитратных композиций для получения полититанатов калия, допированных ионами двух-трехвалентных металлов // XVII Молодежная научная конференция, школа молодых ученых: Сборник тезисов докладов конференции, г. Санкт-Петербург, 5-6 декабря 2019 г. С. 90-91

7. **Морозов Н.А.**, Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Березовский Е.А. Формирование керамических материалов в системе $K_2O - TiO_2 - Me_2O_3$ ($Me = Al, Fe, Cr$) цитратно-нитратным методом и их электрофизические свойства // XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»: Тезисы докладов конференции, г. Санкт-Петербург, 1–3 декабря 2020 г. С. 55

8. **Морозов Н.А.**, Синельщикова О.Ю. Беспрозванных Н.В. Сорбционные свойства наночастиц полититанатов калия, допированных Ni и Mg // Материалы V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Иваново. 30 июня – 2 июля 2021г. С.106-109

9. **Морозов Н.А.**, Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. Применение метода пиролиза цитратно-нитратных композиций для получения керамики в системе $K_2O-TiO_2-Fe_2O_3$ // КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ 2021. (Тезисы докладов). Иваново. 20–24 сентября 2021г. С.282-283

10. Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю., **Морозов Н.А.**, Кучаева С.К., Постнов А.Ю. Цитратно-нитратный синтез и физико-химические свойства сложных оксидов $K_2MeTi_7O_{16}$ ($Me=Mg, Ni, Cu$) со структурой типа голландита // Керамика и композиционные материалы. Тезисы докладов X всероссийской конференции. г. Сыктывкар, 26-27 октября 2021 г. С. 12

11. **Морозов Н.А.**, Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Масленникова Т.П. Фотокаталитические и сорбционные свойства наночастиц полититанатов калия, допированных ионами двух- и трехвалентных металлов // Керамика и композиционные материалы. Тезисы докладов X всероссийской конференции. г. Сыктывкар, 26-27 октября 2021 г. С. 114

12. Лопатина А.А., **Морозов Н.А.**, Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. Синтез наноразмерных форм титаната калия с замещением части титана оксидом магния и исследование их сорбционных и фотокаталитических свойств // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства. Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 6-8 декабря 2021г. С. 114-115

13. **Морозов Н.А.**, Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. Пиролиз цитратно-нитратных композиций для получения керамики на основе полититанатов калия в системах $K_2O-TiO_2-Me_2O_3$ [$Me=Al, Fe$] и их электрофизические свойства // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства». Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 6-8 декабря 2021г. С. 126-127