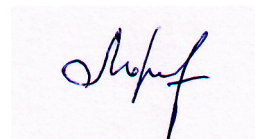


**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт Химии Силикатов имени И.В. Гребенщикова
Российской академии наук**



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

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Синельщикова Ольга Юрьевна

Санкт-Петербург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Полититанаты щелочных металлов	9
1.2 Свойства полититанатов щелочных металлов	12
1.2.1 Армирующие и теплоизоляционные свойства.....	12
1.2.2 Отражательная способность ПТК в различных областях электромагнитного спектра.	14
1.2.3 Исследования электрофизических свойств	15
1.2.4 Изучение ионообменных и сорбционных свойств	19
1.2.5 Каталитические и фотокаталитические свойства	21
1.2.6 Прочие свойства	23
1.3 Методы синтеза полититанатов щелочных металлов.....	24
1.3.1 Твердофазный метод	25
1.3.2 Золь – гель методика.....	27
1.3.3 Метод пиролиза органо-солевых композиций.....	28
1.3.4 Метод соосаждения	32
1.3.5. Гидротермальный метод	33
1.4 Заключение по литературному обзору	37
2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ.....	38
2.1 Синтез полититанатов калия	38
2.1.1 Пиролиз цитратно-нитратных композиций.....	38
2.1.2 Метод соосаждения с последующей гидротермальной обработкой	40
2.2 Методы исследования	42
2.2.1 Рентгенофазовый анализ	42

2.2.2	Электронная микроскопия	44
2.2.3	Спектральные методы.....	44
2.2.3.1	Спектрофотометрия	44
2.2.3.2	Спектры диффузного отражения.....	48
2.2.3.3	Фотон-корреляционная спектроскопия	50
2.2.4	Комплексный термический анализ.....	53
2.2.5	Измерение электропроводности	54
2.2.6	Импедансная спектроскопия.....	56
2.2.7	Низкотемпературная сорбция-десорбция азота.	57
3.	СОСТАВЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СООСАЖДЕНИЕМ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ	58
3.1	Составы с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti.....	58
3.2	Составы x Me : 1-x Ti, x = 4, 6, 8, 10; Me = Ni, Mg.....	75
4.	СОСТАВЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПИРОЛИЗОМ ЦИТРАТНО-НИТРАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	78
4.1	Составы $K_2Me^{III}_{0.3}Ti_{5.775}O_{13}$ и $K_2Me^{II}_{0.2}Ti_{5.925}O_{13}$	80
4.2	Материалы в системе $K_2O - TiO_2 - Fe_2O_3$	85
4.3	Материалы в системе $K_2O - TiO_2 - Al_2O_3$	91
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	95
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	96
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	97

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Основной концепцией современного материаловедения является получение композитных или многофункциональных материалов. Подбирая состав исходных компонентов и методику синтеза, удается достичь энергоэффективности и простоты получения того или иного материала с необходимыми свойствами.

Так, одним из популярных направлений синтеза является «мягкая химия» - группа химических методов получения твердофазных материалов при использовании относительно низких температур и давлений. К данным методам относят золь – гель, гидротермальный и микроволновый синтезы, осаждение из раствора (соосаждение) или из газовой фазы и др. Используя подобные методики, удастся получать оксидные соединения в виде наноразмерных порошков, пленок и различных гелей [1].

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 [2]. Ввиду наличия слабосвязанных катионов, данные соединения могут выступать как сорбенты органических и неорганических веществ [3, 4, 5], ионные проводники и ионообменники [6, 7, 8]. Слоистая структура полититанатов позволяет применять их как антифрикционные материалы, при этом наноразмерные формы проявляют лучшие трибологические свойства по сравнению с микроразмерными частицами

[9, 10, 11]. Как и диоксид титана – полупроводниковый оксид, наиболее часто используемый в настоящее время в фотокатализаторах разложения органических загрязнителей [12, 13] – полититанаты щелочных металлов проявляют фотокаталитическую активность [14, 15, 16, 17]. Также показано, что ряд титанатов изменяет величину своей электропроводности в различных газовых атмосферах, что позволяет применять их в качестве активных элементов газовых сенсоров [18, 19, 20].

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 [21, 22, 23, 24]. Так, изоморфные замещения позволяют уменьшить ширину запрещенной зоны исходных полититанатов (3.2 – 3.4 эВ) и сдвинуть fotocувствительность в область видимого спектра [25, 26, 27, 28]. Имеются данные о том, что подобные замещения в титан-кислородных октаэдрах будут влиять на размеры межслоевого или туннельного пространства в структуре конечного соединения, что позволяет 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.

Основные цели и задачи исследования.

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

Для этого были сформулированы следующие задачи:

1. Изучение фазообразования 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 порошков 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 полититанатов 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 полититанатов 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 $6.82 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹.

4. С использованием цитратно-нитратного метода синтеза получены порошки общей формулой $K_2O \cdot n(Me_{0.1}Ti_{0.9})O_{1.95}$, ($Me=Al, Fe$), 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 полититанаты со структурой типа лепидокрокита, голландита, $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_8O_{17}$, либо их смеси. Показано, что наилучшей электропроводностью (до 4.75×10^{-3} См/см при температуре 700 °С) обладают слоистые титанаты типа лепидокрокита, формирующиеся в системе $K_2O - TiO_2 - Fe_2O_3$ при большом содержании калия (составы $n = 1, 2$). Это допускает их применение в качестве твердых электролитов.

Личный вклад соискателя состоял в постановке задач исследования, подборе оптимальных условий синтеза и его проведении, самостоятельном выполнении части исследований, обработке и интерпретации полученных результатов по различным характеристикам образцов. Промежуточные результаты проведенных работ были представлены и оформлены в виде научных публикаций под руководством научного руководителя.

Степень достоверности результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается применением современных и взаимодополняющих физико-химических методов исследования, воспроизводимостью синтеза и сходимостью расчетных и экспериментальных данных. 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»

Апробация работы проводилась 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 10 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).

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.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полититанаты щелочных металлов

Полититанатами щелочных металлов называют класс соединений, стехиометрически записываемых как $\text{Me}_2\text{O} : n\text{TiO}_2$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$, $n = 2 - 9$. Для данных соединений характерно образование слоистых ($n \leq 5$) или туннельных ($n > 5$) структур. Вне зависимости от содержания титана, структура данных соединений состоит из титан-кислородных полианионов TiO_6 , сочлененных между собой углами и/или гранями, и катионов щелочных металлов, располагающихся в межслоевом пространстве и компенсирующих заряд. В результате формируются зигзагообразные ленты, которые и образуют слои, способные образовывать туннели различной размерности, при этом величина n отражает длину образующейся ленты или ширину туннеля. Также стоит отметить, что размер катиона, заключенного в межслоевом пространстве, будет влиять на его искаженность, растягивая или сужая это пространство [29].

В данной работе будет изучено образование фаз в системах $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{MeO}$ ($\text{Me}'_2\text{O}_3$), где $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mg}$; $\text{Me}' = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$. Из литературных источников известно, что в рассматриваемых титанатах двух-, -трехвалентные металлы могут ограниченно замещать часть атомов титана в октаэдрических позициях и, как следствие, изменять их физико-химические свойства [30].

Основными фазами, кристаллизующими в данных системах, являются тетратитанат калия $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ – имеющий слоистую структуру, благодаря которой он проявляет высокую ионообменную способность, а также гексатитанат калия $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и октотитанат $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, имеющие туннельную структуру различной размерности и проявляющие термическую и химическую стабильность [31] (Рисунок 1).

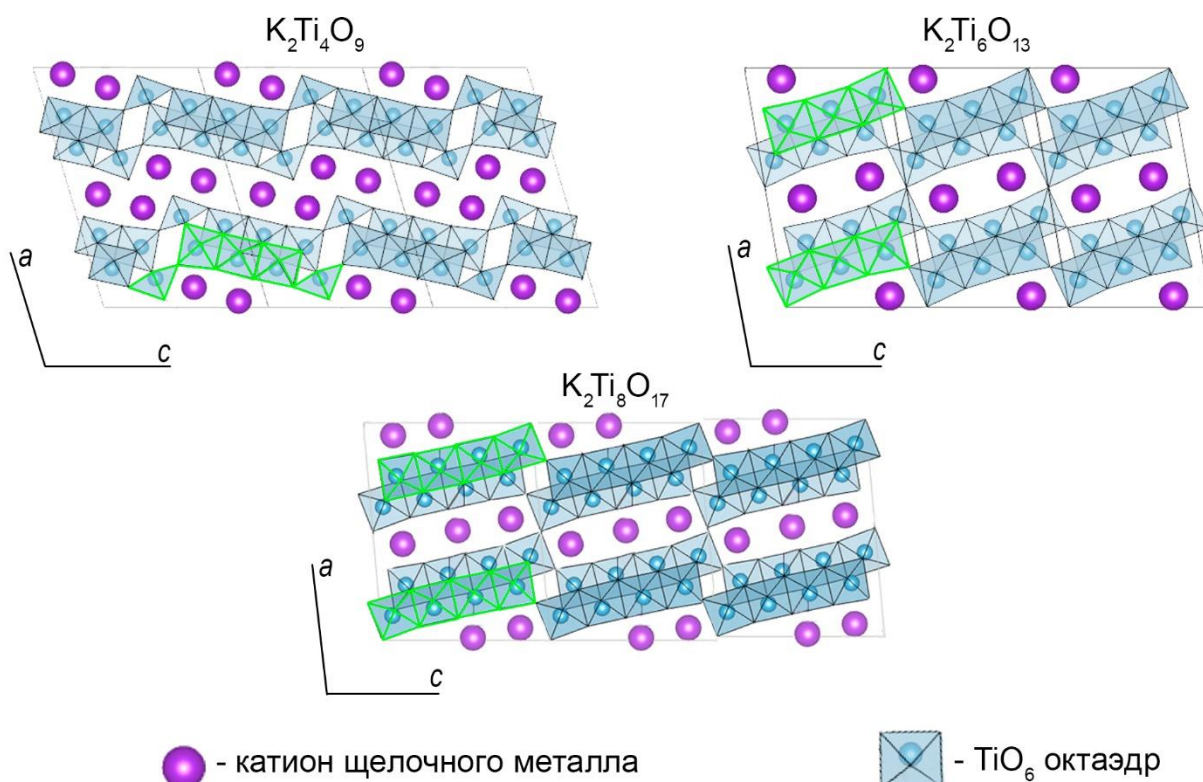


Рисунок 1 – Схематичная структура тетратитаната (слева сверху) и гексатитаната (справа сверху), а также октотитаната (внизу). Зеленым выделены октаэдры, которые отражают количество титана в соединении.

Помимо указанных фаз, в данных системах кристаллизуются фазы со структурой типа голландита $\text{K}_x(\text{Me}^{\text{I,II}}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$ ($x \leq 2$), которая представляет из себя каркас с туннелями размерностью 2×2 [32] и со структурой типа лепидокрокита, в которой цепочки октаэдров, вытянутые вдоль оси c , соединяются ребрами вдоль оси a в двойные волнистые слои, между которыми локализуются щелочные катионы [33, 34] (Рисунок 2).

Благодаря наличию катионных атомов в межслоевом пространстве данные соединения обладают рядом полезных свойств и могут быть использованы в областях энергетики и экологии. Ионообменные свойства позволяют применять исследуемый класс соединений в качестве сорбентов, как органических, так и неорганических загрязнителей, в том числе и тяжелых металлов.

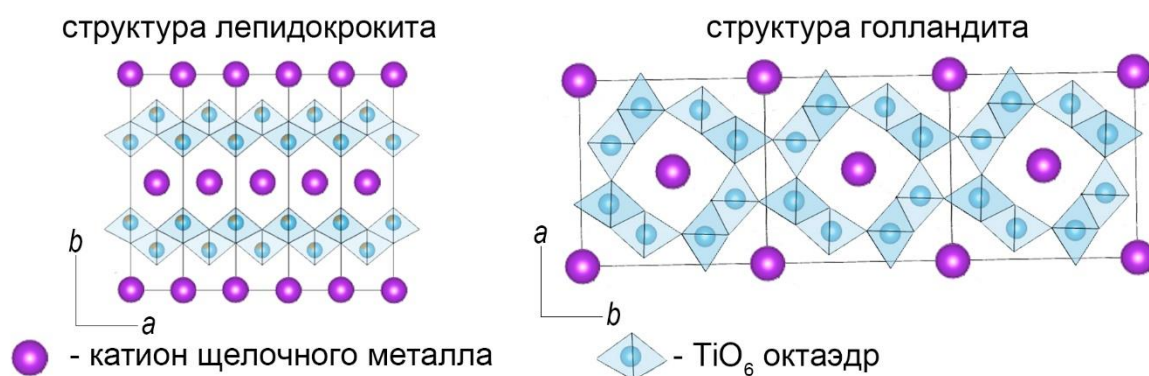


Рисунок 2 – Схематичное изображение фаз со структурой лепидокрокита и голландита

Наличие неспаренных атомов кислорода в вершинах октаэдров дает возможность получать протонированные или гидроксильированные формы полтитанатов, что увеличивает межслоевое пространство и позволяет вводить в такие структуры различные органические и неорганические молекулы или атомы [35]. Также, ввиду слабой связи катионов в структуре, под действием внешнего электрического поля, они могут переносить заряд и использоваться как К-ионные проводники. Благодаря химической и температурной стойкости материалы содержащие полтитанаты калия предложено использовать в качестве мембран в высокотемпературных твердооксидных топливных элементах. Благодаря тому, что каркас данных соединений сформирован из TiO_6 – октаэдров, они проявляют фотокаталитические свойства близкие к диоксиду титана. Также данный класс соединений использовался в качестве пигментов для придания большей белизны бумажным изделиям. Ввиду того, что в слоистых структурах слои относительно слабо связаны между собой через катионы, полтитанаты рассматриваются в качестве компонентов, улучшающих трибологические свойства металлических композитов, применяемых в тормозных колодках.

Далее вышеуказанные свойства будут рассмотрены более подробно.

1.2 Свойства полтитанатов щелочных металлов

1.2.1 Армирующие и теплоизоляционные свойства

Первые работы по изучению полтитанатов калия были связаны с возможностью их использования в качестве волокнистых (асбестоподобных) частиц для теплоизоляции. Для синтеза применялся гидротермальный метод [36] и метод с использованием расплава солей [37, 38]. Помимо изучения практического применения материалов на основе полтитанатов калия в работах [31, 39] описываются их физические характеристики – площадь удельной поверхности, которую оценили в $11 \text{ м}^2/\text{г}$, и данные рентгенофазового анализа для гексатитанатов калия и натрия (объем ячейки $533.649 \text{ \AA}^3$ и $522.636 \text{ \AA}^3$ соответственно). В дальнейшем ученые продолжали уточнять кристаллографические данные [40, 41]. В этих работах отмечается хорошая химическая стойкость получаемых волокон, нерастворимость в воде и их прочностные свойства, а также способность данных соединений рассеивать и отражать ИК-излучение. Композит из аэрогеля SiO_2 и частиц гексатитаната калия увеличивает величину рассеивания ИК-излучения (от 55 до 85 %) с увеличением доли частиц (от 2 до 8 вес. %) [42].

Для формирования теплоизоляционных объектов произвольной формы в работе [43] предлагают получать суспензии из волокнистых титанатов калия и поливинилового спирта в соотношениях от 0.25:1 до 1.5:1 для получения различной вязкости. Однако изделия из данных суспензий были подвержены сильной усадке при термообработке, поэтому для устранения данного эффекта и увеличения термической стойкости при температурах выше 1100°C в дальнейшем было предложено добавлять присадки в виде титанатов кальция или бария [44]. Так, добавление 5 мол. % титаната бария приводит к 10 кратному уменьшению усадки по толщине, с 31 до 3 % при обжиге в течение 20 часов.



Рисунок 3— Фотография волокон гексатитаната калия, полученных гидротермальным методом синтеза, описанном в [31].

Исследователи компании DuPont предлагали использовать карбоксиметилцеллюлозу и полтитанаты калия [45] для производства композитных теплоизоляционных материалов и блоков на их основе. Такое изменение связующего позволило повысить прочность в 35 раз (с 0.13 кг/см^2 до 4.64 кг/см^2). В работе [46] показано, что добавление частиц гексатитаната калия в количестве от 5 до 30 мас. % в полимер на основе полиофиновой смолы и этиленненасыщенного мономера приводит к увеличению термической

стабильности такого композита с 110 до 130 °С и увеличивает скорость распространения звука в нем почти в 2 раза. При добавлении ПТК в резину [47, 48] также улучшаются ее прочностные характеристики (прочность на изгиб увеличивается на 23 %). Также в [49] сообщается о том, что эффект введения частиц полтитанатов калия в качестве армирующих добавок в пластики, сопоставим с углеродным волокном, карбидом кремния и нитридом кремния.

1.2.2 Отражательная способность ПТК в различных областях электромагнитного спектра.

Полтитанаты калия обладают высокой отражательной способностью в широком диапазоне электромагнитного излучения. Данное свойство позволило в 1960-х годах компанией DuPont использовать ПТК в качестве пигментов для улучшения белизны бумаги [50] и ее матирующих свойств [51]. В 1973 году был запатентованы новые экраны для рентгеновской радиографии, изготовленные с применением гексатитаната калия, которые дают на 15-20 % большую эффективность по сравнению с экранами на основе TiO_2 . Из-за повышенной эффективности этого отражающего слоя может использоваться более тонкое люминофорное покрытие, что приводит к увеличению разрешающей способности и дает больше диагностической информации при тех же условиях экспозиции [52].

В работе [53] показано, что синтезом из расплава солей с добавлением гидроксида магния могут быть сформированы частицы, со структурой типа голландита. Полученные таким образом вискеры (вытянутые частицы прямоугольной формы без внутренней полости) отражают до 95 % излучения в диапазоне волн от 300 до 2500 нм (видимый и ближний ИК диапазон). В дальнейшем было показано, что аналогичные показатели отражения достигаются и для полых трубчатых структур аналогичного состава [54].

1.2.3 Исследования электрофизических свойств

Исходя из того, что полтитанаты щелочных металлов являются стойкими к щелочной среде и высоким температурам, их начали изучать в качестве материалов для производства щелочных топливных элементов. Так, компания McDonnell Douglas, занимающаяся производством самолетов, предложила использовать полтитанаты калия в качестве мембран для батарей из-за их высокой химической и температурной стойкости и пористости, однако, ввиду недостаточной прочности при большом количестве циклов заряда-разряда изготавливали композитный материал с добавлением тефлона [55]. Дальнейшие исследования показали, что добавление небольшого количества волокнистого полтитаната калия позволяет значительно дольше использовать цинково-оксидные электроды при температурах 100 °C и выше [56]. Подразумевалось, что такие мембраны будут применяться в пусковых электродвигателях воздушных судов. В 1996 году опубликована работа о получении мембран для щелочных топливных элементов на основе политетрафторэтилена и гексатитаната калия, при этом увеличение доли $K_2Ti_6O_{13}$ в форме вискеров (отношение диаметра к длине более 1:100) приводит к улучшению физических характеристик получаемых мембран [57].

Открытие быстрого переноса ионов щелочных металлов в β -оксиде алюминия в 1967 году [58] стимулировало интерес к использованию твердых электролитов в топливных ячейках и термоэлектрических генераторах [59, 60]. В поисках аналогичных кандидатов для ионных проводников стали рассматривать слоистые и туннельные структуры [61]. В 1975 выходит важная статья, описывающая механизмы быстрой ионной диффузии в твердых телах, рассматривается влияние дефектов и слоистой / туннельной структуры на величину ионной проводимости [62].

В 1985 году была опубликована работа по изучению термохимических свойств полтитанатов калия и натрия с различными соотношениями оксидов щелочных металлов к оксиду титана, приводятся данные по энтальпии образования

[63]. Тогда же проводятся исследования ионной проводимости в слоистых титанатах натрия и калия [64]. В 1986 Endo и др. публикуют статью по исследованию фазообразования и электрофизических свойств материалов в системе $K_2O - Fe_2O_3 - TiO_2$ [65]. Индийские ученые публикуют данные о проводимости некоторых слоистых титанатов натрия, калия и рубидия на постоянном токе, также высказывается предположение о наличии в них сегнетоэлектрических свойств [66, 67]. В 1991 году указанная работа была продолжена. Авторы в работе [68] исследуют электрофизические свойства титанатов калия и публикуют данные величины проводимости на постоянном токе в образцах тетратитаната калия, допированных ионами железа. Методом электронного парамагнитного резонанса подтверждено, что ионы железа могут занимать как анионные позиции атомов Ti, так и катионные, располагаясь в межслоевом пространстве.

Интерес к фотокаталитическим реакциям многократно увеличился после публикации в 1972 году в журнале Nature статьи о фоторазложении воды на кислород и водород с применением электрода из полупроводникового диоксида титана [69]. Данная работа увеличивает интерес исследователей к изучению различных фаз на основе диоксида титана (в том числе полититанатов щелочных металлов) в качестве фотокатализаторов разложения воды. Несмотря на то, что в это время также активно изучаются другие титанатные соединения, а именно $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, из-за обнаружения в них выдающихся диэлектрических характеристик. В 1970 году выходит работа, где описывается новый туннельный полититанат калия $K_3Ti_8O_{17}$, полученный электролизом, который имел структуру состоящую из туннелей размерностью 4×1 [70], а также появляется множество данных о кристаллохимии различных титанатов щелочных металлов [71, 72, 73].

В отчете NASA, опубликованном в 1976 году [74], сообщается об исключительной стойкости полититанатов калия к сильнощелочной среде (раствор 45 вес. % KOH) в течение длительного периода времени (9600 часов) при высокой температуре (150 °C). Отмечается, что образцы в форме вискероов являются предпочтительными при создании мембран в щелочных топливных элементах. При

этом исследования показали, что извлечения ионов калия из структуры не происходит. В работе [75] также говорится о сепараторах для электролизеров щелочной воды и о перспективности применения композитных материалов на основе полтитанатов калия.

Полтитанаты щелочных металлов также интересны с точки зрения применения их в качестве ионных проводников при высоких температурах, и их изучению посвящен ряд работ [76, 77]. Полтитанаты могут проявлять как чисто ионную электропроводность, за счет движения щелочного компонента в катионных позициях, так и смешанную ионно-электронную проводимость, за счет формирования вакантных позиций по кислороду.

В работе [78] ПТК получали в расплаве солей при обработке порошка оксида титана со структурой анатаза в солевом расплаве KOH и KNO_3 . А затем на его основе готовили полимерные композиты и пленки с содержанием ПТК 1, 2 и 5 % от массы сухого ПВС. Из приводимых данных видно, что диэлектрическая проницаемость исходного ПТК сильно возрастает при низких и ультранизких частотах (<1 Гц) и достигает значений от $0.8 \cdot 10^6$ до $1.4 \cdot 10^6$, причиной этого может являться накопление электрических зарядов вблизи блокирующего электрода за счет объемно-зарядной поляризации, характерной для ионных проводников.

В следующей работе [79] ПТК также получали методом расплава солей, но затем модифицировали его поверхность йодидом серебра с целью получения композитного материала и изучения его электрофизических характеристик. Установлено, что данный композит проявляет высокую диэлектрическую проницаемость ($\sim 10^5$ - 10^7) на низких и инфранизких частотах, что связано с дебаевской релаксацией. И предполагается, что подобный композит может выступать в качестве суперконденсатора (согласно расчетам, удельная емкость ~ 0.1 – 0.01 Ф при толщине слоя около 1 мкм).

В другой работе [80] пропитку ПТК выполняли уже в водных растворах сульфата кобальта и измеряли ионную проводимость и диэлектрическую проницаемость при комнатной температуре. Показано, что при наличии воды в структуре конечного композита наблюдается значительная разница в

проводимости на постоянном токе. Так, высушенная форма ПТК имеет меньшую ионную проводимость, но при это сильно возрастает ее диэлектрическая проницаемость ($\sim 10^5$ - 10^7). Исследование же данного композита при высоких температурах (>100 °C) [81] показало, что тангенс угла диэлектрических потерь достигает своего максимального значения ~ 400 при температуре 300–400 °C, что, по мнению авторов, может быть связано с размытым фазовым переходом или перестройкой ионной подсистемы.

Продолжая свои исследования по модификации ПТК в растворах солей группа из СарГТУ публикует работу [82] по изучению электрофизических характеристик полититаната калия с добавлением сульфата железа (III). Приводятся данные о влиянии pH раствора, в котором происходит модификация сульфатом железа, на энергию активации и диэлектрическую проницаемость. Показано, что модификация в щелочной среде (pH=9) позволяет получить наибольшую диэлектрическую проницаемость композита по сравнению с модификацией в нейтральной (pH=6.7) или кислой (pH=2) средах. При этом небольшое изменение температуры измерения с 30 до 50 °C приводит к значительному изменению значения ϵ на частоте 0.1 Гц с $3.3 \cdot 10^5$ до $4.1 \cdot 10^6$.

Также коллектив авторов исследовал влияние анизотропии в аморфных полититанатах калия [83]. Показано, что ионная проводимость компактированных образцов (давление прессования ~ 150 -200 МПа), в которых наблюдается преимущественно перпендикулярное направление частиц ПТК к измеряемому полю составляет $2.6 \cdot 10^{-2}$ См/см при температуре 20 °C. При этом для образцов с распределением частиц ПТК преимущественно вдоль измеряемого поля уже 0.15 См/см, что подтверждает наличие анизотропии проводимости. Дополнительным же подтверждением анизотропии является увеличение максимума и смещение в область низких частот тангенса угла диэлектрических потерь, при переходе к преимущественному расположению частиц вдоль измеряемого поля, что хорошо согласуется с теорией Sillars [84].

1.2.4 Изучение ионообменных и сорбционных свойств

Работы по изучению замещения ионов одного щелочного металла на другой для получения гексатитаната натрия из калиевого были начаты в 1961 году [85]. Для отслеживания процесса замещения ионов применяется метод радиомечения Na^{22} . В 1978 Dion с соавторами публикует работу по получению тетратитанатов различных щелочных металлов методом ионного обмена [86]. В статье приводятся кристаллографические данные, в которых четко прослеживается влияние величины ионного радиуса на размер межслоевого пространства в получаемых структурах, приводятся более точные структурные данные для калиевого тетратитаната, описанного ранее [31]. В 1980 году методом гидролиза получают метастабильную фазу TiO_2 (B) и октатитанат $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ [87].

Работа [88] посвящена получению сложных оксидов титанниобатов методом ионного обмена, через промежуточную стадию в виде протонированной формы. В ней показано, что образуемые структуры изоструктурны фазе FeOOH – лепидокрокиту, а также что данные слоистые структуры могут изменять свое межслоевое пространство в достаточно больших пределах, в отличие от пересекающихся туннельных структур. В работе [89] рассматривается вопрос получения протонированных форм слоистых трититаната натрия и тетратитаната калия путем обработки их в соляной кислоте. Исходя из проведенного исследования, их обратное восстановление при добавлении соответствующей щелочи возможно только для натриевого трититаната.

Однако данный вывод был опровергнут уже в 1985, в статье [90] сообщается о возможности восстановления калиевого тетратитаната из протонированной формы, при этом ионный обмен протекает поэтапно через несколько несмешивающихся твердых фаз. Та же группа японских ученых публикует работу по ионному обмену натрия в протонированной форме слоистого тетратитаната. Высказывается предположение о том, что ионы натрия и молекулы воды

расположены двойным рядом в межслоевой области [91]. В 1988 году в работе [92] описывается поэтапный механизм дегидратации полтитанатов натрия и цезия.

Подобные работы интересны с точки зрения получения соединений со слоистой структурой, проявляющих выдающиеся ионообменные свойства. Так, в работе [93] приводятся данные о внедрении ионов Кеггина $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ в структуру тетратитаната калия и увеличении межслоевого расстояния до 15.3 Å от изначальных 8.75 Å [90].

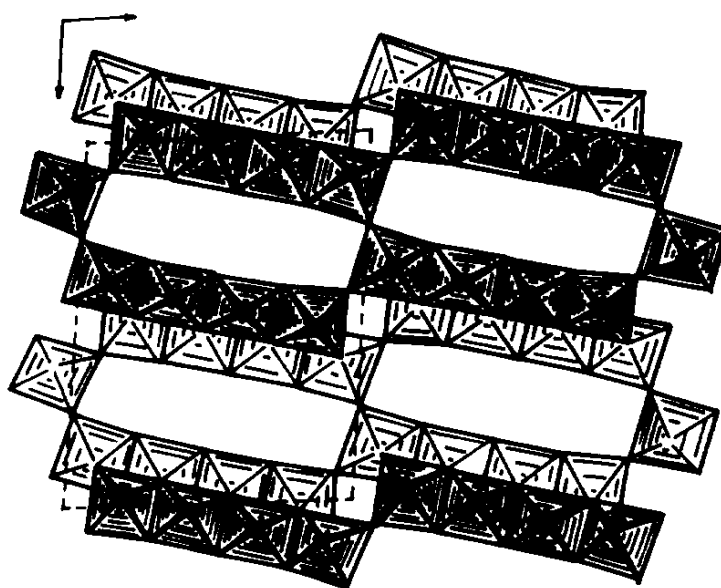


Рисунок 4 – Проекция вдоль [010] идеализированной ковалентной структуры $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, показанной в статье [87].

В 1983 году опубликованы данные о внедрении п-алкиламина и образования алкиламмониевого комплекса внутри межслоевого пространства слоистых титанатов натрия и калия [94]. В дальнейшем проводились исследования по внедрению в протонированные формы тетратитаната калия ионов лития [95], а также цезия и рубидия [96].

В 1989 году было сообщено о получении октитанатов калия и рубидия путем ионного обмена [97]. В той же работе упоминается об увеличении заполняемости туннелей в структуре ионами калия под воздействием паров калия

при 260 °С. В статье [98] говорится о получении с применением ионного обмена и методом дегидратации необычной фазы: $A_{6+\delta}Ti_{16}O_{35+\delta/2}$ ($A=K, Rb$), $0.7 < \delta < 0.5$. Результаты рентгенофазового анализа, а также фотографии сверхвысокого разрешения показали, что она представлена как слоистой, так и туннельной структурами, а дальнейший нагрев данных фаз приводит к их разложению на тетра- и гексатитанаты соответственно.

Также в 90 годы группа из лаборатории ядерной и радиохимии Бенаресского Индийского университета публикует ряд работ, в которых описывает способность титанатов щелочных металлов адсорбировать ионы тяжелых металлов, таких как барий, кадмий и ртуть [99, 100, 101, 102], подтверждая это методом радиоактивных индикаторов. В 1999 году публикуется работа по улучшению методики кристаллизации из расплава, предложенной в [31]. В обоих случаях использовался фторид калия, однако в новой работе его отмывали в кипящей воде, что позволило получить более прочные образцы волокон [103].

1.2.5 Каталитические и фотокаталитические свойства

В настоящее время публикуется множество работ, посвященных фотокаталитическим свойствам различных форм полититанатов, однако большинство из них направлено на улучшение фотокаталитических свойств получаемых соединений путем модификации их поверхности различными добавками: металлами, их оксидами и галогенидами. В 1990 году группа японских ученых публикует статью о применении гексатитаната натрия с добавлением ряда металлов платиновой группы (Ru, Pt, Rh) в качестве фотокатализаторов разложения воды. При этом установлено, что лишь введение оксида рутения приводит к значительной фотокаталитической реакции [104]. В том же году они публикуют работу, где изучают полититанаты и других щелочных металлов (помимо натрия, также калия и рубидия) и показывают, что в ряду этих металлов натриевый

гексатитанат проявляет наибольшую активность [105]. Дальнейшие исследования этой группы и публикация статьи в 1994 году показали, что применение других оксидов, в т. ч. смеси оксида рутения с оксидом иридия или платиной, ухудшают фотокаталитический эффект. Авторы объясняют это тем, что чистый RuO_2 уменьшает перенапряженность потенциала окислительно-восстановительной реакции разложения воды [106].

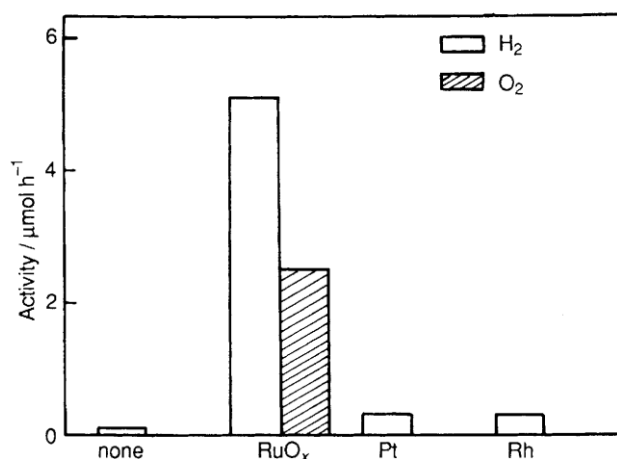


Рисунок 5 – Влияние различных добавок, нанесенных на фотокаталитическую подложку гексатитаната [104].

Последующие работы коллектива были направлены на нанесение оксида рутения на поверхность полтитанатов щелочных металлов различными методами. Показано, что чем более равномерно распределен оксид рутения на поверхности тем больше образуется активных центров для разложения воды [107, 108, 109].

В статье 2007 года говорится о том, что наноразмерные формы титанатов щелочных металлов (лития, натрия и калия) проявляют хорошие фотокаталитические свойства при разложении хлороформа. А модифицирование поверхности калиевого полтитана $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ оксидом никеля (в количестве 2 вес. %) увеличивает фотокаталитическую активность примерно в 1.5 раза [110].

В 2009 году группа китайских ученых публикует статью об использовании различных форм полтитанатов калия в качестве катализаторов окисления NO . Для активации использовался раствор нитрата кобальта, при взаимодействии с которым происходило протонирование полтитанатов и образование аморфной фазы, а на поверхности происходило осаждение гидроксида кобальта, который при

дальнейшем нагреве переходил в оксид Co_3O_4 . Из полученных данных было установлено, что активность окисления NO пропорциональна степени ионного обмена и в основном происходит за счет поверхностного осаждения Co_3O_4 и зависит от количества ионов К в аморфной фазе [7].

1.2.6 Прочие свойства

Ввиду особенностей строения полтитанаты калия находят свое применение и в других областях, так, в работах [111] было продемонстрировано, что волокно из титаната калия вносит непосредственный вклад в улучшение износостойкости и уменьшение трения тормозных колодок. В работе [112] показано, что при использовании вискероов из ПТК и арамидных волокон возможно формирование фрикционной пленки на поверхности тормозных колодок, которая сохраняет свою гладкую поверхность при воздействии трением, тем самым улучшая износостойкость изделия. В дальнейших работах этот же коллектив авторов показал перспективность применения ПТК в качестве добавок для уменьшения коэффициента трения тормозных колодок в зависимости от температуры и морфологии применяемых частиц [113, 114].

В 2020 году выходит статья о получении нанотрубок полтитаната натрия с декорированием внешней поверхности оксидами церия и серебра, а также с введением ионов указанных металлов в полости трубок для формирования комплекса, проявляющего высокую антибактериальную активность и низкую цитотоксичность. В работе были скомбинированы методы гидротермальной обработки с применением СВЧ-облучения и двухстадийные ионообменные реакции для введения ионов во внутренние полости полученных трубок [115].

В статье [116] представлены данные о получении ПТК из нанотрубок диоксида титана и нитрата калия, отожженных при 800 °С. Данные соединения

выступают в качестве основного катализатора переэтерификации рапсового масла в метиловый эфир, 100 % конверсия которого достигается за 2 часа.

1.3 Методы синтеза полтитанатов щелочных металлов

Синтез веществ в твердом состоянии, накладывает несколько требований на исследователей, а именно контроль фазового и элементного состава получаемого продукта, и что немаловажно, его морфологию и дисперсность. Так как размерные эффекты и структурная организация будут влиять на прочностные, тепловые, оптические, магнитные, электрические и др. физические свойства [117].

Как правило, методы синтеза материалов разделяют на два типа: один - сверху вниз, а другой - снизу вверх. В нисходящем процессе используются более крупные (макроскопические) исходные структуры, которыми можно управлять извне, обработкой с помощью механических, термических или химических процессов, например, механохимического измельчения микронных или объемных материалов, где более крупные частицы истираются на более мелкие. Процесс "снизу вверх" включает уменьшение исходных компонентов материала (вплоть до атомного уровня) с дальнейшим процессом самосборки, приводящим к образованию наноструктур. В этом процессе самосборки физические силы, которые используются для объединения базовых элементов в более крупные стабильные структуры, такие как синтез квантовых точек и формирование наночастиц действуют в более низком масштабе.

Однако было замечено, что нисходящий процесс менее доступен по сравнению с восходящим процессом, поскольку в нисходящем процессе существует ограниченный контроль над размером частиц и морфологией. Кроме того, этот процесс поддается широкому распределению частиц по размерам и, в некоторых случаях, может быть интенсивным и отнимающим много времени процессом. Кроме того, производство надежных и воспроизводимых материалов

для технологических применений требует строгого контроля за их характеристиками, которые включают химическую однородность, низкий уровень примесей, малый размер частиц, узкое распределение их по размерам и уменьшенную агломерацию [118, 119].

1.3.1 Твердофазный метод

Общая формула полтитанатов калия $K_2O : nTiO_2$, поэтому их твердофазный синтез заключается в смешивании и температурной обработке TiO_2 с солями калия, чаще всего с карбонатом калия (K_2CO_3), взятыми в различном молярном соотношении. Данный метод наиболее распространен ввиду своей простоты в реализации и возможности проведения в промышленных условиях, однако он не лишен недостатков, а именно значительной неоднородности исходной смеси и необходимости длительной термической обработки.

Первые данные о способах получения титанатов щелочных металлов методом твердофазных реакций из титановой руды или готового оксида титана и солей щелочных металлов приводятся в 1930-х годах [120, 121].

В связи с потерей щелочного компонента при температуре прокаливания конечный продукт не будет представлять собой одну фазу $K_2Ti_nO_{2n+1}$, если исходить из стехиометрической смеси, поэтому при синтезе необходимо использовать большее количество карбоната калия, чем рассчитанное по стехиометрии [122].

В работе [123], проведены исследования кинетики образования дититаната калия в твердофазной реакции и показано, что применение аморфного оксида титана понижает температуру первичного фазообразования по сравнению с применением анатаза с 500 до 300 °C.

В другой работе [124] показано, что использование исходного порошка анатаза размером 20 нм при твердофазном синтезе, приводит к образованию

полититаната с большей дисперсностью, по сравнению с исходным порошком размерами 200 или > 350 нм, что приводит к улучшению ионообменных свойств.

Помимо прекурсоров влияние на конечные материалы оказывает режим термообработки. Так, в статье [125] показано, что твердофазным методом синтеза с медленным охлаждением и закалкой можно получать тетратитанаты калия, а затем из них гексатитанаты калия с длиной частиц более 100 мкм. В качестве реактивов выступают K_2CO_3 и TiO_2 в молярном соотношении 1 : 3, их перетирали с использованием этанола в течение 24 часов, а затем нагревали в платиновом тигле до $1150\text{ }^{\circ}C$ в течение 6 часов. Далее печь охлаждали до $950\text{ }^{\circ}C$ со скоростью $16\text{ }^{\circ}C/ч$ и после закаляли в воде. Таким образом были получены частицы $K_2Ti_4O_9$, из которых в дальнейшем и были синтезированы частицы $K_2Ti_6O_{13}$ путем кипячения в воде в течение 4 часов с последующим нагревом до $1000\text{ }^{\circ}C$ в течение 1 часа.

Твердофазным методом синтеза в статье [126] получены слоистые полититанаты состава $A_xTi_{2-x/3}Li_{x/3}O_4$ ($A = K, Rb, Cs$; $x=0.7 - 0.8$) со структурой лепидокрокита, с прокаливанием при температуре $800\text{ }^{\circ}C$ в течение 30 мин для декарбонизации, а затем при температурах $800 - 1100\text{ }^{\circ}C$ в течение 20 часов для конечной термообработки. Они характеризовались увеличением межплоскостного расстояния (ось b) в ряду ($15.5\text{ \AA} - 16\text{ \AA} - 16.9\text{ \AA}$).

Применение флюса K_2MoO_4 в соотношении к исходному порошку 50/50 способствует повышению кристалличности и увеличению размера частиц титаната калия-лития со структурой лепидокрокита, при этом снижение времени реакции и температуры приводит к уменьшению размера частиц [127].

Несмотря на то, что различные керамические титанатные материалы были получены посредством твердофазной реакции, итоговые размеры частиц этих подготовленных материалов являются большими, а удельные площади поверхности малы, что ограничивает практическое применение данных материалов в качестве сорбентов и фотокатализаторов.

Для получения высокой фотокаталитической активности или улучшения характеристик ионного обмена/интеркаляции необходимо синтезировать наноразмерные материалы, обладающие большими площадями удельной

поверхности и имеющими специальные морфологические признаки. В настоящий момент помимо твердофазного метода синтеза применяются методы золь-гель технологии, криотехнологии, пиролиза, вакуумные и другие, позволяющие получать наноструктурированные и более высокодисперсные частицы.

1.3.2 Золь – гель методика

Золь-гель технология объединяет большую группу методов получения материалов, однако во всех из них можно выделить несколько характерных стадий:

- гомогенизацию алкоксидов или хлоридов искоемых металлов в водной или спиртовой среде,

- гидролиз и поликонденсация с образованием частиц золя, а затем за счет изменения внешних условий (рН раствора, замена растворителя или увеличение концентрации дисперсной фазы) перевод их в гель,

- высушивание и термообработку продукта, в результате которых могут образовываться ксеро-, амби- крио-, и аэрогели [128].

При этом происходит образование устойчивой трехмерной сетки, образованной частицами гидроксидов, при разложении которого под действием температуры получается оксидный порошок.

В 1972 году был запатентован золь-гель метод получения гексатитаната калия из хлорида титана и водного раствора щелочи, позволяющий ускорить процесс получения соединения, за счет однородности исходных гелей [129].

В работе [130] используется золь-гель метод получения тетра- и гексатитанатов калия, где в качестве прекурсоров выступают тетраэтоксититан $Ti(C_2H_5O)_4$ и метилат калия CH_3OK в соотношении от 1:1 до 1:2.8. Золь получали при $t = 40\text{ }^{\circ}C$ в течение 2 часов и его «старении» в течение 100 часов, а ксерогель – высушиванием полученного золя при $t=100\text{ }^{\circ}C$ в течение 48 часов. Итоговая термообработка проводилась в интервале температур $800\text{--}1050\text{ }^{\circ}C$ в течение 3

часов. Показано, что варьирование количества калия в исходном растворе будет влиять на образующиеся фазы и их морфологию.

Применение золь-гель метода совместно с использованием критических условий высушивания ($t = 243\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 6.4\text{ МПа}$) позволило получить высокодисперсные порошки гексатитаната калия с высокой площадью удельной поверхности ($30\text{--}40\text{ м}^2/\text{г}$). При этом уменьшение мольного соотношения K/Ti и добавление воды позволило увеличить площадь поверхности порошков [131].

По сравнению с твердофазным методом синтеза, применение золь-гель метода позволяет получать частицы $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ с более широким межслоевым пространством и, как следствие, с большей удельной поверхностью ($S_{\text{уд}} = 44.7\text{ м}^2/\text{г}$ и $9.3\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно). Это подтверждается в работе [132], где в качестве реактивов для получения золя, а затем геля выступали тетрабутилтитанат и гидроксид калия при добавлении стеариновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), выполняющего роль растворителя и диспергатора.

В работе [133] успешно применили алкоксидный метод для синтеза сложного титаната со структурой голландита состава $(\text{Cs}_{0.8-x}\text{Ba}_{0.4+x})(\text{Al}_{1.6+x}\text{Ti}_{6.4-x})\text{O}_{16}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), что указывает на возможность расширения данной методики на более сложные составы.

1.3.3 Метод пиролиза органо-солевых композиций

Суть данного метода заключается в использовании компонентов, которые взяты в легко-восстановительной форме, чаще всего в виде нитратов, и горючего, в роли которого выступают различные органические спирты и кислоты. При этом топливо не должно вносить значительное загрязнение в получаемый продукт. При термообработке таких комплексов происходит обильное выделение различных газов, таких как углекислый газ, кислород и различные оксиды азота, которые и

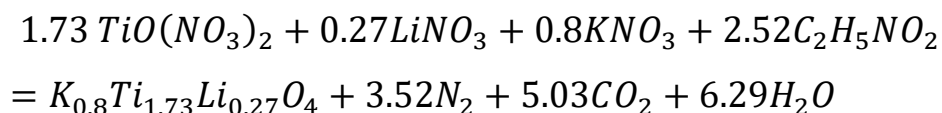
разрыхляют исходные компоненты, что в итоге приводит к получению керамических порошков в высокодисперсном состоянии.

Если количество восстановителя соответствует расчетному, согласно уравнению окислительно-восстановительной реакции между нитратами металлов и используемым органическим веществом, то условное соотношение восстановителя и окислителя принимается равным единице $\varphi=1$, если оно меньше или больше этого значения, различают различные режимы горения (когда органическое вещество является топливом и восстановителем):

1. режим аморфизации $\varphi=0.40-0.70$;
2. объемное горение $\varphi=0.70-1.15$;
3. самораспространяющийся синтез $\varphi=1.15-1.25$ [134]

В работе [135] представлен метод синтеза вискероов $K_2Ti_6O_{13}$ – частиц трубчатой или столбчатой формы, но не имеющих полости внутри, с применением оксида титана и карбоната калия, которые смешивали в разных мольных соотношениях (2, 4 и 6), а затем полученную смесь соединяли с несколькими видами топлива, такими как бензойная кислота, крахмал и технический углерод в различных весовых соотношениях (1:1, 1.5:1, 2:1). Реакцию горения проводили в калориметрической бомбе в присутствии кислорода. Реакция протекала в течение 15 мин, что значительно быстрее традиционного метода синтеза и в результате было установлено: оптимальным условием для получения хорошо закристаллизованных частиц гексатитаната калия является мольное соотношение оксида титана к карбонату калия 4:1 и весовое соотношение 2:1 с бензойной кислотой.

Примером получения методом пиролиза сложного титаната калия/лития со слоистой структурой типа лепидокрокита является работа [136], в которой в качестве реактивов выступают тетрабутил титана, нитраты калия и лития, азотная кислота и глицин в качестве топлива. Отношение топлива к окислителю соответствовало $\varphi = 1$ и уравнение реакции имело вид:



Полученную смесь помещали на горячую плиту, предварительно нагретую чтобы инициировать реакцию. В течение нескольких минут раствор кипел, набухал, выделял большое количество газов и затем воспламенялся с образованием самораспространяющегося пламени. В дальнейшем полученный вспененный порошок перетирали и обжигали при температурах 800 или 1100 °С в течение 2 часов. В результате установлено, что чистая фаза сложного полтитаната калия/лития может быть получена при $t = 650$ °С, а количество топлива играет ключевую роль в количестве примесей итогового порошка. При дальнейшей термообработке ($t = 1100$ °С, 2 ч) все частицы становились однородными по размеру и имели пластинчатую форму длиной около 5–20 мкм и толщиной 2 мкм.

Получение фазы сложного титаната со структурой голландита описано в работе [137]. Так, в качестве исходных реактивов используются нитрат титана, полученный реакцией TiOCl_2 и азотной кислоты, а также нитраты бария и алюминия, топливом выступает диметилацетамид. Отмечается, что в ходе реакции выделяется 80 моль различных газов (на 1 моль голландитовой фазы), которые диспергируют итоговый порошок сложного оксида.

В работе [138] сравнили твердофазный и пиролитический методы получения сложного титаната со структурой голландита, а также оценили их влияние на каталитическую активность в реакции восстановления CO и H_2 . Показано, что образцы, полученные пиролизом цитратно-нитратных композиций, имеют лучшую кристалличность и большую пористость, поэтому проявляют большую активность в реакции окисления CO.

Последовательность операций, изложенная в данной работе, была принята как исходная для оптимизации в нашей работе, поэтому изложим ее более подробно.

Для синтеза сложного оксида или твердого раствора на его основе брали необходимое количество растворов нитратов соответствующих металлов и смешивали с лимонной кислотой, которая в нашей работе выступает в качестве топлива. Полученную смесь упаривали до ее перехода в однородный ксерогель. Дальнейшее его нагревание приводит к самовоспламенению и в процессе горения

происходит формирование частиц сложного оксида. Так как реакция идет в самоподдерживающемся режиме и завершается, только когда топливо полностью заканчивается, процесс протекает быстро и очень бурно, с выделением большого количества газов.

Полученный порошок в дальнейшем отжигали при температурах 650–1200 °С и промежуточным перетиранием, в результате чего получался высокодисперсный порошок. Несмотря на высокие температуры конечной термообработки, данный метод позволил значительно снизить время отжига, необходимое для получения конечного продукта, по сравнению с твердофазным синтезом.

1.3.4 Метод соосаждения

Для многокомпонентных составов процесс соосаждения основан на одновременном осаждении более одного катиона из перенасыщенного жидкого раствора. Растворимость катиона обычно снижается в смешанных растворах нескольких катионов, но температура или pH позволяют получить перенасыщенный раствор.

Когда происходит осаждение, по всему раствору происходит гомогенное образование зародышей нерастворимых фаз, таких как гидроксиды или оксалаты. Получаемая таким образом гомогенная смесь подвергается температурной обработке и при этом сохраняет свою однородность [139].

Используя спиртовой раствор тетрабутоксититана ($(C_4H_9O)_4Ti$) и водно-спиртовой раствор щавелевой кислоты, был получен осадок оксалотитановой кислоты. Затем его смешивали с нитратами бария и стронция, а также различными видами топлива, в том числе аммонийной солью полиметакриловой кислоты и полиэтиленгликолем. В дальнейшем полученный осадок отфильтровывали и сжигали при температуре 800 °C в течение 4 часов для получения хорошо закристаллизованной фазы титаната стронция-бария [140].

В работе [141] метод соосаждения применен для получения титаната натрия, однако для повышения сорбционной активности, выполнена его модификация перекисью водорода. В качестве исходных реактивов выступали изопропоксид титана, гидроксид натрия и перекись водорода, а также азотная кислота для регулирования pH раствора. Показано, что в диапазоне pH 6–7 отмечается самая высокая ионообменная способность металла по отношению к лантаноидам - до 170 мг/г.

В случае синтеза титанатов щелочных металлов использование данного метода затруднено в связи с высокой растворимостью их солей и сложностью контроля их содержания в осадке, однако данный метод применяется как этап

подготовки исходных смесей для синтеза калий-титанатных нанотрубок в гидротермальных условиях.

1.3.5. Гидротермальный метод

Под гидротермальным синтезом традиционно понимают метод получения различных кристаллических или наноразмерных материалов, протекающий в водной среде в закрытых системах, при температурах от 100 °С и давлении более 1 атм. Для получения наноразмерных порошков используется два варианта синтеза: гидротермальная обработка продуктов реакции, проведенной при комнатной температуре – тогда в автоклав помещается их водная суспензия, либо продуктов высокотемпературного гидролиза выполненного непосредственно в автоклаве, в этом случае в автоклав помещается смесь водных растворов исследуемых солей.

В 1958 году компания DuPont запатентовала способы получения асбестоподобных волокнистых материалов на основе титанатов цезия, натрия и калия гидротермальным методом при широком варьировании условий синтеза [36]. Соотношение оксида щелочного металла к диоксиду титана в форме рутила изменяли от 12/1 до 1/1, температура обработки составляла 625 °С, а давление 2800–3000 атм.

В 1979 году группа японских ученых предложила использовать оригинальный метод гидротермальной дегидратации, для получения волокон гексатитаната калия размером до нескольких миллиметров в длину [142]. Для этого в металлический автоклав помещались порошки цинка или магния, которые и забирали часть воды из реакционной области.

В 1998 году публикуется пионерская работа по синтезу нанотрубок диоксида титана (Рисунок 6) путем золь-гель синтеза порошка-прекурсора с последующей гидротермальной обработкой в щелочных условиях (NaOH) [143]. Впервые показана возможность получения нанотрубок диоксида титана без применения

темплата (шаблона). В статье также указывается, что по результатам атомно-адсорбционной спектроскопии после синтеза и отмывания порошков содержание ионов натрия в конечных образцах составляет 0.15 мол. %. Диаметр получаемых частиц ≈ 8 нм, длина ≈ 100 нм, а площадь удельной поверхности составила ≈ 400 м²/г.

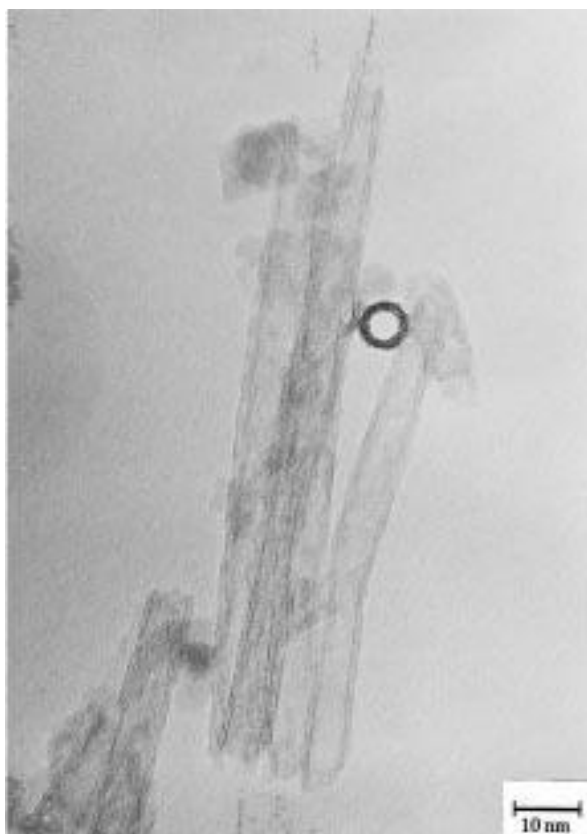


Рисунок 6 – Изображение с ПЭМ образцов нанотрубок TiO_2 , полученных при обработке совместно осажденного осадка, содержащего оксид титана в форме анатаза, в 10 М растворе NaOH в течение 20 часов при 110 °С [143].

Однако механизм образования нанотрубок не был объяснен. Последующее исследование [144] с применением методов дифракции позволило обосновать стадии образования нанотрубок: преобразование исходного порошка в аморфный продукт при обработке щелочным раствором, затем при обработке соляной кислотой происходит первичное образование слоев из диоксида титана, которые при отмывании в дистиллированной воде окончательно сворачиваются в трубки с внутренним диаметром около 5 нм.

Исследования научной группы Du с соавторами [145] оспорили данный механизм образования нанотрубок, так как по их данным образование нанотрубок произошло уже после обработки раствором щелочи без последующей обработки раствором кислоты. В дальнейшем эта научная группа выполнила гидротермальный синтез нанотрубок, но уже с применением концентрированного раствора КОН [146], в результате чего образовались наночастицы диаметром 10 нм и длиной от 0.5 до 2 мкм. Также, методом рентгенофазового анализа было установлено соответствие кристаллической структуры получаемых частиц с фазой $K_2Ti_6O_{13}$ (Рисунок 7).

В 2009 году опубликована работа о применении ультразвуковой обработки порошков-прекурсоров для получения более мелкой фракции исходных порошков-прекурсоров и последующей их гидротермальной обработки с целью определения влияния размерного фактора исходных компонентов на получаемые конечные наноструктуры. В результате установлено, что исходные порошки оксида титана размером 400 нм увеличивают итоговую площадь удельной поверхности $\approx$ в 1.5 раза с величин 113 м²/г до 211 м²/г и с 179 м²/г до 256 м²/г (при температурах гидротермальной обработки 120 и 150 °С соответственно) по сравнению с порошками размерностью 5 мкм [147].

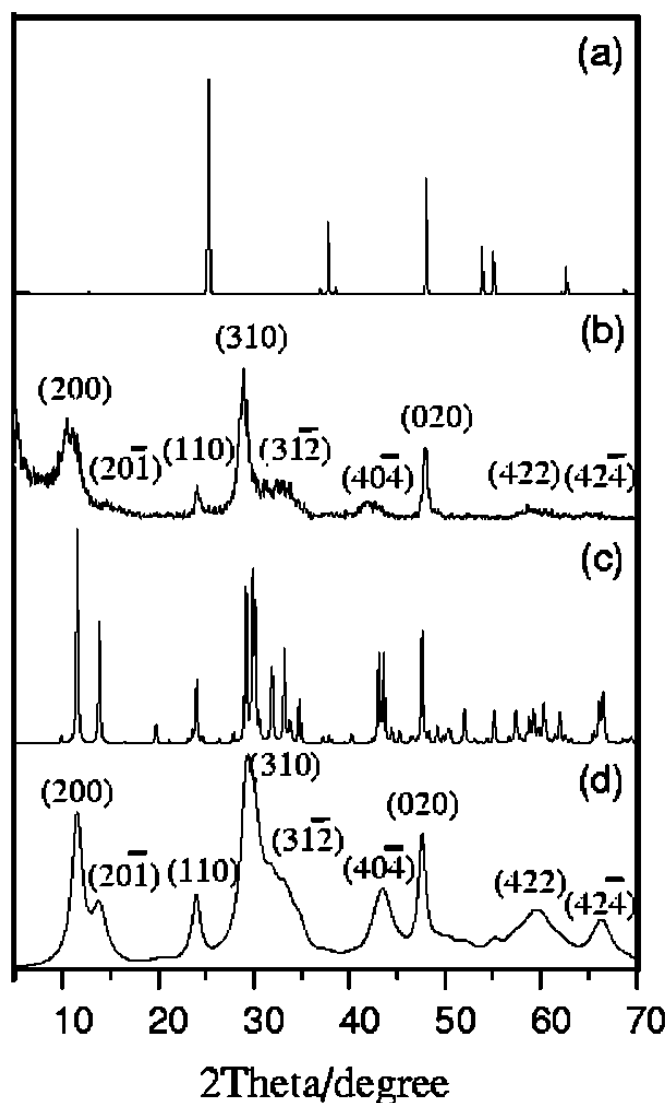


Рисунок 7 – Данные РФА для а) исходного порошка TiO_2 б) полученных наночастиц в) хорошо закристаллизованной фазы $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ д) теоретического расчета для наночастиц $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [86].

С момента открытия гидротермальный синтез в растворе щелочей титанатных нанотрубок развивался в направлении достижения простоты исполнения, уменьшения стоимости процесса и облегчения масштабирования. Исследования показали, что все полиморфные модификации TiO_2 (включая анатаз, рутил, аморфный TiO_2 или даже металлический Ti) могут быть использованы в качестве предшественников при образовании нанотрубчатых или нановолокнистых материалов. Состав и концентрация реакционного раствора, температура и длительность гидротермальной обработки непосредственно влияют на морфологию формируемых наноматериалов.

1.4 Заключение по литературному обзору

Проведенный анализ научной литературы показывает, что полититанаты калия, имеющие различные каркасные структуры, как в виде слоев, так и в виде туннелей, обладают большим потенциалом для разработки новых функциональных материалов: сорбентов, ионообменников и фотокатализаторов, калий – ионные проводников, селективных газовых сенсоров и конструкционных материалов (антифрикционные и армирующие добавки).

Однако, во всех вышеуказанных областях к данным материалам предъявляются серьезные требования по составу и морфологическим характеристикам. Так, изменение катиона щелочного металла, расположенного в междоузельном пространстве, приводит к изменению размерности слоев или туннелей. Сама заполненность катионных позиций будет влиять на величину проводимости. Это требует внимательного выполнения всех этапов синтеза для получения образцов с необходимыми физико-химическими характеристиками.

Современные исследования направлены, в том числе, и на создание новых методов синтеза ПТК, в последние годы активно развивается методика щелочного гидротермального синтеза. Также можно выделить, что метод пиролиза цитратно-нитратных композиций для получения данных соединений недостаточно представлен в литературе.

2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Синтез полтитанатов калия

2.1.1 Пиролиз цитратно-нитратных композиций

В качестве исходных реактивов использовали нитраты: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (о.с.ч.), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (о.с.ч.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), KNO_3 (о.с.ч.) и хлорид титана TiCl_4 (о.с.ч.). Растворы исходных солей двухвалентных металлов получали растворением MgO (о.с.ч.) с разбавленной азотной кислотой (о.с.ч.), а никель вводили в состав смеси в виде раствора цитрата, который получали реакцией карбоната никеля основного ($\text{Ni}_3(\text{OH})_4\text{CO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.) с лимонной кислотой ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$, о.с.ч.).

Последовательность этапов синтеза данным методом представлены на Рисунок 8. Для получения исходного титан содержащего раствора, в дистиллированную воду медленно приливали безводный хлорида титана в объемном соотношении 5:1, в результате происходит образование раствора гидратированного оксида титана. Процесс происходит при интенсивном перемешивании и охлаждении. Получаемый таким образом белый раствор дополнительно охлаждали в холодильнике до момента его просветления. Гидратированный оксид титана осаждали водным раствором NH_4OH при достижении среды с $\text{pH} \sim 9.5$. Отмывание остатков примесей выполняли с применением фильтрации на вакуумной установке. Затем отмытый осадок растворяли в смеси 72%-ой HNO_3 и 30%-ой H_2O_2 . Контроль содержания оксида титана в полученном растворе проводили весовым анализом, в нашей работе оно составляло примерно 0.035 мг/л TiO_2 .

Затем в раствор вводили нитраты калия и выбранных металлов (никель добавляли в виде раствора цитрата), а также лимонную кислоту, которая в данном методе выступает не только как комплексообразователь, но и в качестве топлива и восстановителя.

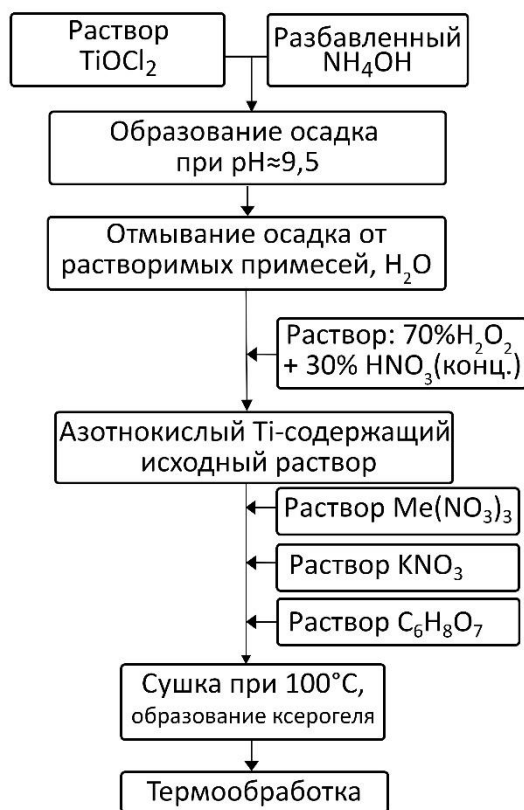


Рисунок 8 – Схема синтеза образцов методом пиролиза цитратно-нитратных композиций.

Количество вводимых растворов рассчитывали согласно выбранной стехиометрии: $\text{K}_2\text{Me}_{0.2}\text{Ti}_{3.85}\text{O}_9$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$) и $\text{K}_2\text{Me}_{0.2}\text{Ti}_{3.95}\text{O}_9$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}$), что соответствовало соотношению металлов 5 Me : 95 Ti. Расчет количества органического топлива производили, основываясь на количества ионов азота в азотнокислых солях, использованных для формирования композиции, и количества окисляемых связей в топливе – лимонной кислоте. Для полного восстановления азота, входящего в состав азотнокислых солей, необходимо, чтобы выполнялось следующее соотношение:

$$n = \frac{5(\sum \text{NO}_3)}{m} \quad (1)$$

где n – количество молей восстановителя на 1 моль продукта,

m – число окисляемых связей в 1 молекуле органического вещества (для лимонной кислоты $m = 20$).

Весь синтез проводился в условиях режима объемного горения композиции, то есть с соотношением восстановителя и окислителя – $\varphi = 1.0$.

После получения конечной смеси производили ее высушивание при температуре 100 °С. В результате получали однородный ксерогель, цвет которого менялся в зависимости от добавленного металла. Исходные ксерогели составов, содержащие магний и алюминий, были желтыми, с добавлением никеля – светло-зелеными, хрома – темно-зелеными, а железа – коричневыми.

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 исходя из того, что необходимо полное сгорание органической составляющей ксерогеля. Информация о протекающих при сжигании процессах получена методом комплексного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией. Эти исследования будут подробнее обсуждаться в главе 3. Дальнейший режим термообработки выбирали, исходя из фазового состава полученных порошков.

2.1.2 Метод соосаждения с последующей гидротермальной обработкой

Соосаждение гидроксидов выбранных металлов выполняли с помощью NH_4OH (марка 23-5 осч) из смесей гидратированного оксида титана, методика получения которого описана в главе 2.1.1 и солей выбранных металлов – $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (хч), $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (хч), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (осч), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (осч), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (чда). Соотношения солей выбирали таким образом, чтобы содержание допирующего компонента в итоговом осадке соответствовало заданному количеству атомных % в пересчете на соответствующие оксиды. Методика синтеза впервые описана в [148] и представлена на Рисунок 9.

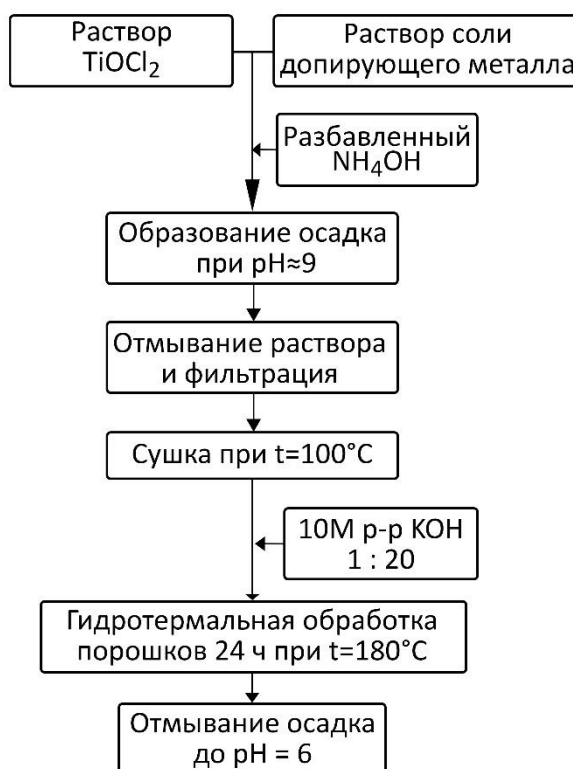


Рисунок 9 – Схема синтеза методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой.

Соосаждение гидроксидов исходных металлов осуществляли при кислотности среды $\text{pH} \sim 9.5$. Данного значения pH достигали путем введения разбавленного водного раствора аммиака в смесь растворов исходных солей. Образовавшиеся осадки отмывали от растворимых примесей дистиллированной водой. Сразу после осаждения промывку осуществляли методом декантации после увеличения скорости седиментации осадок отделяли от маточного раствора на вакуумной установке с применением двух фильтров «синяя лента». Промывку с применением вакуума проводили до отсутствия реакции на хлорид-ионы (AgNO_3).

Полученные осадки перед гидротермальной обработкой просушивали при температуре 100°C в течение 3 часов, после чего измельчали. Подготовленные таким образом порошки смешивали с 10М раствором гидроксида калия в течение часа. Количество воздушно-сухого порошка и раствора щелочи соответствовало 5

г на 100 мл. Для синтеза использовались стальные автоклавы с PPTF вкладышами объемами 40 – 50 мл, которые заполнялись полученной суспензией на 80 об. %.

Длительность гидротермальной обработки составляла 24 часа, при температуре 180 °С. Таким образом исходя из степени заполнения давление в автоклаве не превышало 1 МПа. Для определения влияния температуры гидротермальной обработки на структуру получаемых полтитанатов калия был выполнен дополнительный синтез при температурах 150 °С и 120 °С (расчетное давление составляло 475 кПа и 198 кПа соответственно). После окончания гидротермальной обработки продукты реакции сливались в фарфоровые чаши, в которых отмывались 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.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

В настоящей работе исследование выполняли на дифрактометре ДРОН 3М (излучение CuK_α , напряжение 38 кВ, сила тока 18 мА), образцы порошков перетирали в ступке и смешивали с этиловым спиртом, полученную суспензию наносили на кварцевые держатели, которые фиксировали в гониометре. Съемку образцов выполняли в интервале Брэгговских углов от 10 до 70 с шагом в 0.02 градуса и экспозицией 1–2 сек. В случае образцов, синтезированных гидротермальной обработкой, получали дифрактограммы со слаборазрешенными пиками, однако исходя из литературных данных [146] они подтверждали получение наноразмерных форм полтитанатов калия.

Для расшифровки получаемых дифракционных данных использовали программное обеспечение PANalytical X'Pert HighScorePlus, в состав которого входили базы дифракционных стандартов PDF2 ICDD, а также COD (Crystallography Open Database).

2.2.2 Электронная микроскопия

Определение морфологии и микроструктуры получаемых порошков и керамики на их основе выполняли на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3 при ускоряющем напряжении 15 кВ с использованием штатного BSE детектора. Приставка для микрорентгеноспектрального анализа – X-Max от Oxford Instruments. Для уточнения морфологии, порошки составов, полученные гидротермальной обработкой, были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100F (с полевой эмиссией) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Порошки, полученные гидротермальной обработкой, исследовали без предварительной пробоподготовки. Порошки, синтезированные пиролизом цитратно-нитратных композиций, были запрессованы на ручном прессе при давлении 150 МПа и отожжены при температурах 800 или 1000 °С, в зависимости от их состава, в течение 3 часов. Далее из образцов керамики готовили аншлифы с использованием фотополимерного клея в качестве отвердителя и абразивов различной дисперсности (шлифпорошки SiC, Al₂O₃ и алмазные пасты).

2.2.3 Спектральные методы

2.2.3.1 Спектрофотометрия

Для определения сорбционных и фотокаталитических характеристик полититанатов калия было предложено исследование поглощения / разложения модельного загрязнителя – метиленового голубого (МГ) из водного раствора. Определение концентрации МГ выполняли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ с

использованием кварцевых кювет толщиной 10 мм. Измерения выполняли на длине волны 668 нм, в случае с малыми концентрациями раствора красителя и 309 нм, при исследовании растворов с большой концентрацией (Рисунок 10).

Метод спектрофотометрии основан на законе Бугера — Ламберта — Бера, который определяет ослабление параллельного монохроматического пучка света при распространении его в поглощающей среде. Формула для расчета величины затухания выглядит как:

$$I(l) = I_0 e^{k_\lambda l} \quad (2)$$

где $I(l)$ – интенсивность света, прошедшего слой вещества толщиной l ,

I_0 – интенсивность света на входе в вещество,

$k_\lambda = 4\pi k/\lambda$ – показатель поглощения, который зависит от длины волны.

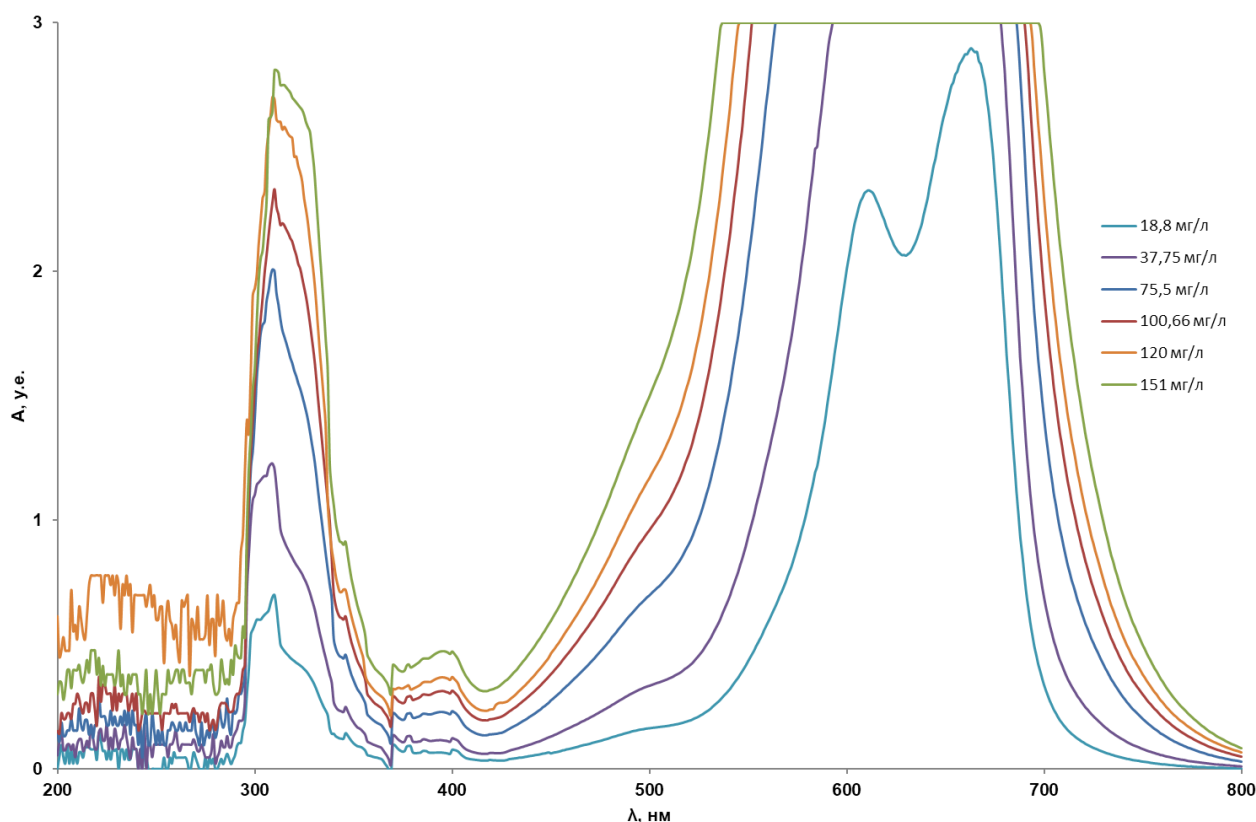


Рисунок 10 Спектры поглощения для раствора метиленового голубого с различной концентрацией.

На основании уравнения 2, в приборе реализовано определение коэффициента светопропускания (уравнение 3) и оптического светопропускания (уравнение 4):

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{I - I_{\text{п}}}{I_0 - I_{\text{п}}} \quad (3)$$

$$A = \log \frac{1}{\tau} \quad (4)$$

где Φ – зарегистрированный световой поток,

Φ_0 – падающий световой поток,

I – зарегистрированный электрический сигнал (от светового потока Φ);

I_0 – поданный электрический сигнал для генерации Φ_0 ;

$I_{\text{п}}$ – сигнал от неосвещенного приемника (темновой фототок)

Исходный раствор красителя готовили из порошка трехводного кристаллогидрата метиленового голубого, который растворяли в дистиллированной воде. Для дальнейшего определения концентрации МГ в растворе в процессе сорбции / фотокатализа строили градуировочные графики. Для этого готовили растворы с точно известной концентрацией и определяли их оптическое светопропускание. Полученные данные экстраполировали линейной функцией, проходящей через начало координат.

Измерение сорбции и фотокатализа выполняли в двух различных режимах: статическом, при котором отсутствовало перемешивание раствора с образцом и динамическом, при постоянном перемешивании. В обоих случаях измерение проводили следующим образом: ~ 20 мг образца в виде порошка взвешивали на аналитических весах с фиксацией веса до 4 знака после запятой. Затем образец помещали в виалу с раствором красителя объемом 20 мл (исходная концентрация метиленового голубого составляла 20 мг/мл – для порошков, синтезированных методом пиролиза цитратно-нитратных композиций, и 187 мг/мл – для порошков, полученных гидротермальной обработкой). Виалы изготовлены из светопрозрачного стекла (спектр светопропускания представлен на Рисунок 11).

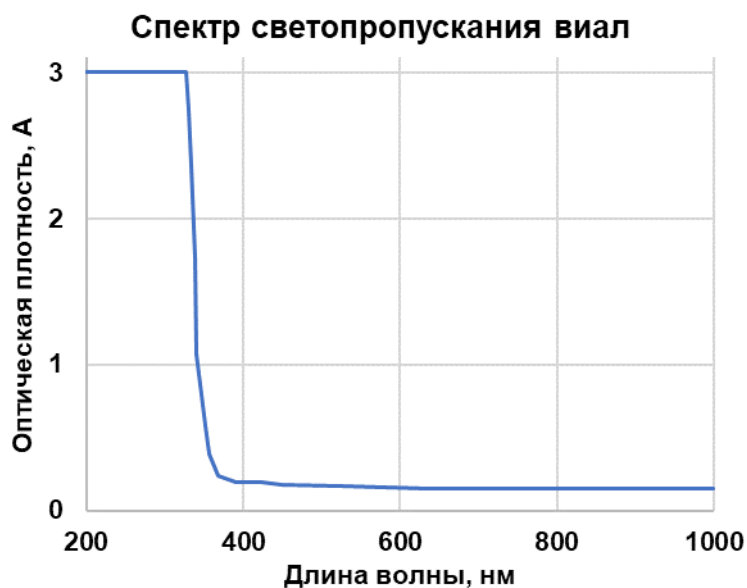


Рисунок 11 Оптический спектр использованных в работе вials

Далее суспензию красителя и сорбента помещали на магнитную мешалку во включенном или выключенном состоянии и накрывали светонепроницаемым колпаком. Через равные промежутки времени отбирали пробы и измеряли их оптическое светопропускание, по которому и определяли остаточную величину красителя в растворе согласно градуировочному графику.

Величину сорбционной емкости определяли согласно уравнению 5:

$$Q = \frac{(C_0 - C) * V}{m} \quad (5)$$

где Q – величина сорбционной емкости, мг/г;

C_0 – концентрация исходного раствора, мг/л;

C – концентрация раствора в выбранный момент времени, мг/л;

V – объем исходного раствора, л;

m – масса использованного сорбента (образца), мг.

Для определения величины фотокаталитического разложения исходный раствор красителя с навеской порошка облучался УФ лампой LG P206-18-1 (Рисунок 12).

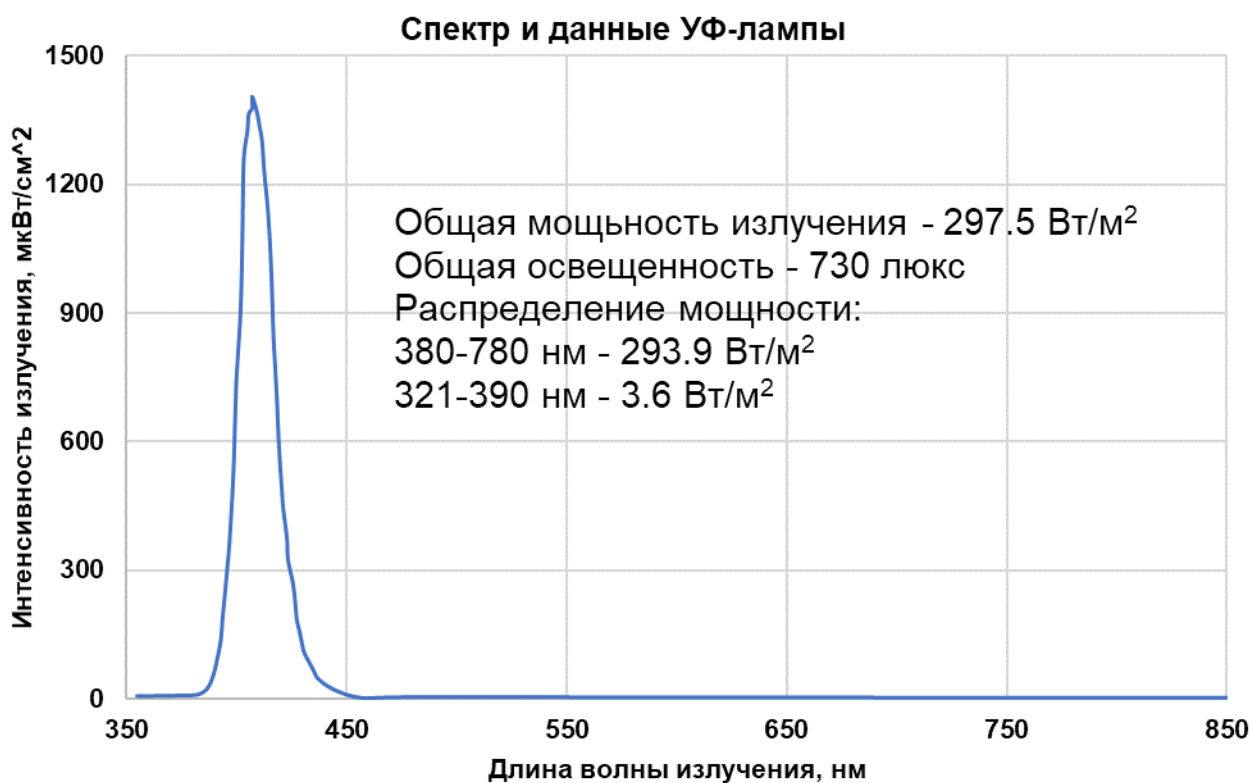


Рисунок 12 Спектральные характеристики использованной в работе УФ-лампы

Раствор также отбирали через равные промежутки времени и измеряли его оптическое светопропускание, значение которого использовали при расчете величины оставшегося в растворе красителя.

2.2.3.2 Спектры диффузного отражения

Определение ширины запрещенной зоны выполняли через измерение спектров диффузного отражения. Согласно теории П. Кубелки и Ф. Мунка, представленной в 1931 году, измеренные спектры отражения могут быть преобразованы в соответствующие спектры поглощения путем применения математического преобразования Кубелки-Мунка:

$$\frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\beta}{S} \quad (6)$$

где R – величина диффузного отражения,
 β - коэффициент поглощения,
 S – коэффициент рассеяния света [149].

В своей работе мы использовали приставку – интегрирующую сферу. Данный компонент позволяет получить полный поток излучения от источника света, а его интенсивность может быть измерена без погрешностей, вызванных характеристиками направленности источника или измерительного устройства. Возможно изучение как отражения, так и поглощения образцов. Сфера создает эталонный источник излучения, который можно использовать в качестве фотометрического стандарта.

В нашей работе использовалась интегрирующая сфера Shimadzu ISR-2600. На Рисунок 13 представлена ее оптическая схема.

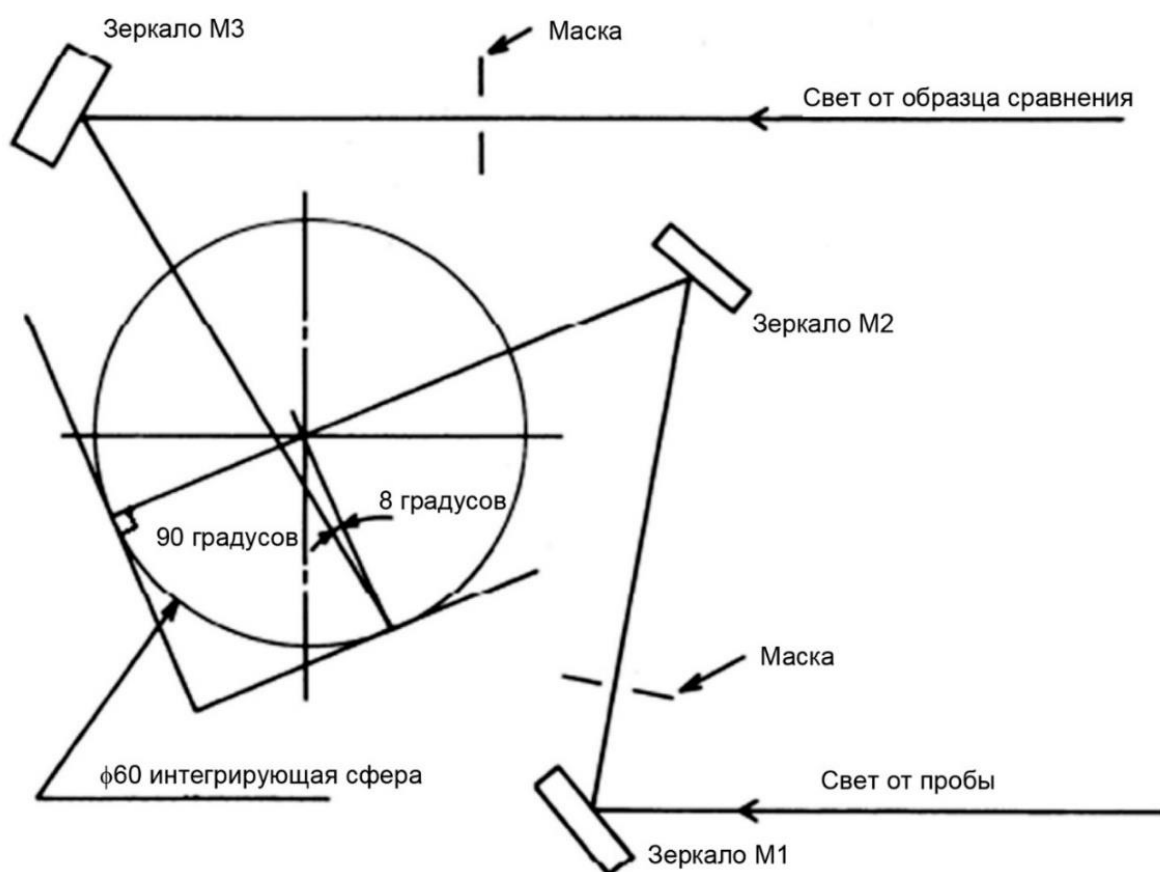


Рисунок 13 – Схема оптической системы интегрирующей сферы Shimadzu ISR-2600.

Свет от пробы падает под углом 0° (по нормали), а свет от образца сравнения под углом 8° к интегрирующей сфере. Используя функцию переключения S/R в спектральном режиме программного обеспечения, можно измерить диффузное отражение в положении измерения отражения на стороне пробы, или измерить восьмиградусное зеркальное отражение в положении измерения отражения на стороне образца сравнения.

В качестве образца сравнения использовался чистый BaSO_4 (чда) запрессованный в держатель для проб. Сами исследуемые образцы смешивали с порошком BaSO_4 в соотношении 1 к 30 (100 мг образца и 3 г BaSO_4) и также запрессовывали в держатель для проб. Измерение спектров выполняли на длинах волн 200–800 нм на спектрофотометре Shimadzu 2400UV. Затем на основании полученных данных строили графики функции Кубелки – Мунка (уравнение 6) и, исходя из величин энергий, на которых монотонно возрастают прямолинейные участки этой функции, определяли ширину запрещенной зоны получаемых частиц. Величину энергии рассчитывали по уравнению энергии кванта:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (7)$$

где h - постоянная Планка, $4 \cdot 10^{-15}$ эВ·с;

c – скорость света, $3 \cdot 10^{17}$ нм/с;

λ – длина волны падающего излучения, нм.

2.2.3.3 Фотон-корреляционная спектроскопия

Фотон-корреляционная спектроскопия основана на динамическом рассеянии света лазерного луча определенной длины волны частицами или макромолекулами в жидкой среде. Рассеянный и дифрагированный лазерный луч имеет распределение по частоте из-за доплеровского сдвига при броуновском движении

частиц в суспензии, поэтому может использоваться для измерения размеров частиц.

Движение частиц в жидкости приводит к флуктуациям интенсивности отраженного света во времени. Флуктуация сигнала описывается построением функции автокорреляции:

$$C(t) = Ae^{-2\Gamma t} + B \quad (8.1)$$

где A – оптическая постоянная, обусловленная конструкцией прибора;

Γ – зависит от релаксации колебаний;

t – время задержки;

B – постоянная фонового вклада.

Время релаксации (рад/сек) определяется по уравнению:

$$\Gamma = Dq^2 \quad (8.2)$$

где D – коэффициент поступательной диффузии;

q – величина, рассчитываемая из угла рассеивания θ , длины волны лазерного излучения λ_0 и показателя преломления n жидкости, в которой находятся частицы.

$$q = \frac{2\pi n}{\lambda_0} 2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (8.3)$$

Коэффициент поступательной диффузии (D) важный параметр, измеряемый при исследовании светорассеивания. Это и есть основное свойство частиц и макромолекул, благодаря которому данный метод стал определяющим для измерения коэффициентов диффузии частиц субмикронного размера. С помощью D описываются обычные сфероподобные, эллипсоидные, цилиндрические, а также клубкоподобные частицы. Для них наиболее точным является сферическое приближение, выражаемое в $\text{см}^2/\text{сек}$:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta(t)d} \quad (8.4)$$

Где k_B – константа Больцмана ($1,38 \dots \cdot 10^{-16}$ эрг/град);

T – температура в К;

$\eta(t)$ – вязкость жидкости;

d – диаметр частиц.

Из-за существования поверхностного заряда, частицы, помещенные в электрическое поле E , начинают двигаться. Данное явление получило название электрофореза. Для движения коллоидных частиц в жидкости чаще используют название микроэлектрофорез. В общем случае частицы движутся со средней скоростью смещения V_s по направлению к противоположно заряженному электроду. Скорость такого смещения определяется по формуле

$$V_s = \mu_e E \quad (9)$$

где μ_e – электрофоретическая подвижность.

Напряженность электрического поля обычно выражается в вольтах на см (В/см), ее величина составляет от близкой к нулю до нескольких десятых. Электрофоретическая скорость находится в диапазоне от нуля до нескольких сот микрон в секунду (мкм/с). Итоговая электрофоретическая подвижность находится в диапазоне от 0 до ± 10 единиц подвижности.

Положительное значение электрофоретической подвижности означает, что ее поверхность обладает положительным зарядом. Отрицательная подвижность говорит об отрицательном заряде частиц. Большинство поверхностей в обычных условиях заряжены отрицательно, однако, при изменении условий в растворе их заряд может стать положительным. Поэтому знак электрофоретической подвижности является важным параметром.

Зная величину электрофоретической подвижности, можно определить величину ζ -потенциала по следующему уравнению:

$$\mu_e = \zeta \frac{\varepsilon}{\eta} \quad (9.2)$$

В свою очередь ζ -потенциал – это электростатический потенциал на поверхности сдвига, что не равно потенциалу на поверхности частицы. Поверхность сдвига находится на некотором отдалении от поверхности частицы и отделяет электрокинетическую частицу от раствора.

Измерения выполняли на лазерном анализаторе Brookhaven NanoBrook 90Plus, длина волны излучения лазера 678 нм, мощность 35 мВт. В качестве

дисперсной среды выступала дистиллированная вода (вязкость 0.89 сП, индекс отражения 1.33, диэлектрическая проницаемость 78.54).

Для измерения распределения частиц по размерам и ζ -потенциала была приготовлена суспензия исследуемого нанопорошка (индекс отражения частиц был принят как 2.44 – величина отражения для диоксида титана). Для этого на аналитических весах была взята навеска порошка весом 2 мг. Далее навеску помещали в кювету объемом 20 мл и диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут. В результате часть порошка (крупные агломераты частиц, не разбитые ультразвуком) выпадала в осадок, а остальные частицы оставались во взвешенном состоянии.

Приготовленную таким образом суспензию приливали в кварцевую кювету и помещали в прибор. Первым этапом определяли распределение частиц по размерам, прибор выполнял серию измерений, которые использовали для статистической обработки и определения стандартного отклонения.

Вторым этапом исследования измеряли величину ζ -потенциала. Для этого часть суспензии извлекали из кюветы и помещали туда электрод BI-ZEL (1.25 мкГн), и выполняли 10 последовательных измерений для статистической обработки и определения стандартного отклонения.

2.2.4 Комплексный термический анализ

Эксперименты по термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектропии выполняли 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».

Для определения оптимального температурного режима пиролиза цитратно-нитратных композиций в нашей работе был выполнен комплексный термический

анализ высушенных ксерогелей. Пробы массой около 10 мг компактировали путем ручного прессования, помещали в алундовые тигли без крышек. Установленный на держатель образец затем нагревали до 1000 °С со скоростью 20 °С в минуту в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 см³/мин).

2.2.5 Измерение электропроводности

Электрическая проводимость — это величина, обратная электрическому сопротивлению объекта, которая выражается в См (Сименс), 1 См = 1 Ом⁻¹. Чаще всего под электрической проводимостью понимают удельную величину проводимости, т.е. величину проводимости в единице объема, в таком случае ее определяют через уравнение для плоского конденсатора:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S} \quad (10)$$

где R – сопротивления образца при выбранных условиях, Ом;

L – длина образца, см;

S – площадь поперечного сечения образца, см².

В данной работе использовали двухконтактный метод измерения, схема электрохимической ячейки, помещенной в трубчатую печь SNOL 1250/2.5, оснащенную регулятором температуры Polikon 814, представлена на Рисунок 14.

Образцы керамики для измерения электропроводности получали прессованием порошков, синтезированных цитратно-нитратным методом, на ручном прессе при давлении 1500 МПа и последующим обжигом при температурах 800 или 1000 °С в зависимости от состава в течение 3 часов.

После формования на торцевые поверхности образцов керамики наносили платиносодержащую пасту ПП-20 производства ООО "ЭЛМА-ПАСТЫ" и вжигали при температуре 850 °С 30 минут, согласно термической программе, указанной производителем. Величину сопротивления полученных таким способом образцов

керамики измеряли автоматическим RLC – метром FLUKE PM6306 в температурном интервале от 150 до 700 °С с термостатированием каждые 50 градусов в течение 15 минут.

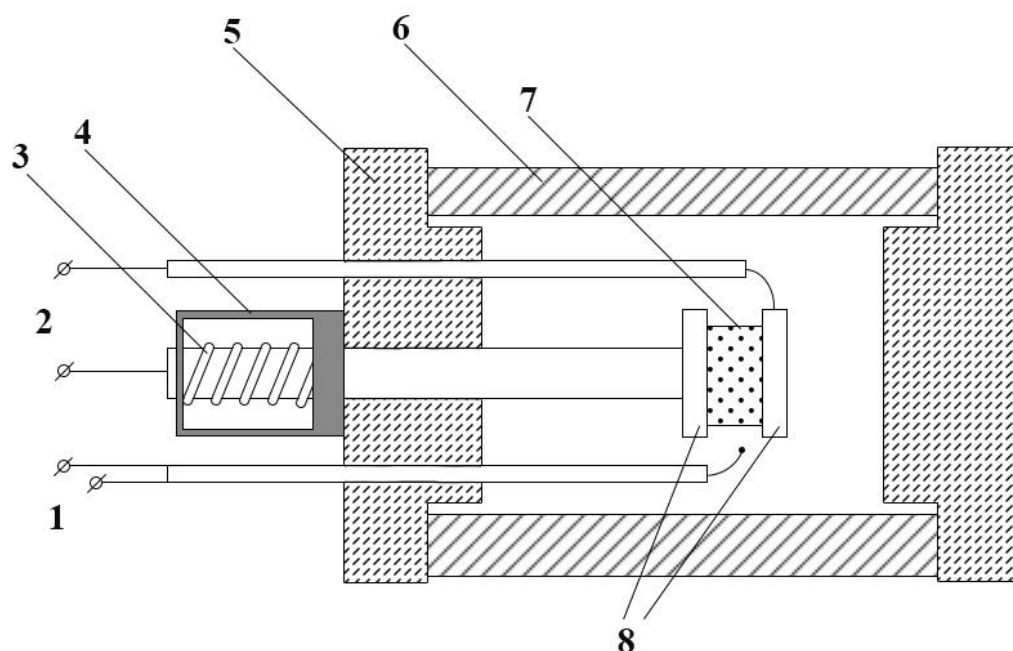


Рисунок 14 – Электрохимическая ячейка. 1 - термопара, подведенная к образцу; 2 - электроды; 3 - прижимная пружина, 4 - регулирующий упор; 5 - крышка печи; 6 - трубчатая электропечь; 7 - образец; 8 - платиновые контактные площадки.

Измерение всех образцов керамики проводили на переменном токе частотой 1 кГц при рабочем напряжении 0.125 В. На основании полученных данных рассчитывали энергию активации проводимости через уравнение выведенное из уравнения Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (11.1)$$

$$\begin{cases} \ln \sigma_1 = \ln \sigma_0 + \left(-\frac{E_a}{kT_1}\right) \\ \ln \sigma_2 = \ln \sigma_0 + \left(-\frac{E_a}{kT_2}\right) \end{cases} \quad (11.2)$$

$$\ln \sigma_1 - \ln \sigma_2 = -\frac{E_a}{kT_1} + -\frac{E_a}{kT_2} \quad (11.3)$$

$$E_a = \frac{k(\ln \sigma_1 - \ln \sigma_2)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (11.4)$$

где E_a – энергия активации, эВ;

k – константа Больцмана, $8.617 \cdot 10^{-5}$ эВ/К;

σ_1, σ_2 – электропроводность образцов при температуре T_1 и T_2 соответственно, См;

T_1, T_2 – температура образцов, К.

2.2.6 Импедансная спектроскопия

В нашей работе исследования по импедансной спектроскопии выполняли двухконтактным методом (Рисунок 15) с использованием электрохимической ячейки, приведенной на Рисунок 14, а также с прибором Impedancemeter Elins Z-2000 посредством его программного обеспечения.

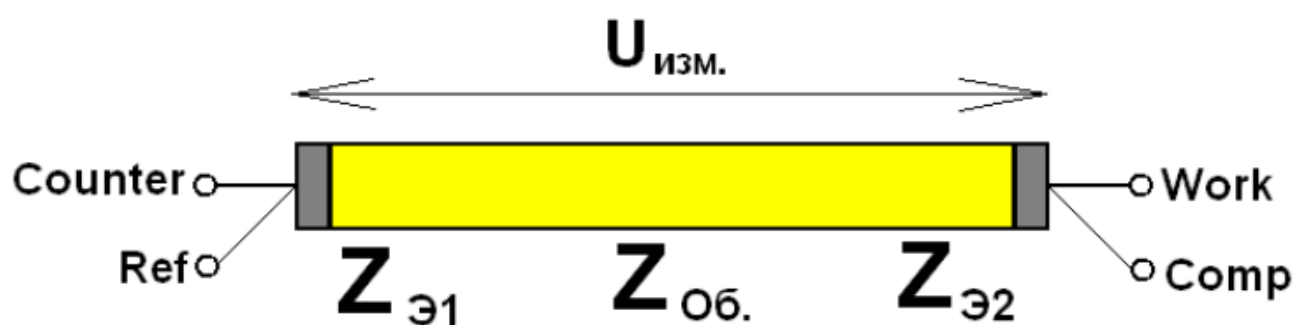


Рисунок 15 Двухконтактный метод подключения исследуемого образца, использованный в нашей работе.

Измерения выполняли в частотном диапазоне от 2 МГц до 10 Гц, напряжение тока составляло 0.125 В. Выбор частоты и величины напряжения обусловлен как возможностями прибора, так и особенностями измерения ионных проводников. С

приближением к частотам, близким к постоянному току, начинает происходить процесс поляризации, что приводит к дополнительным погрешностям в измерениях. Образцы исследуемой керамики на основе полтитанатов калия измеряли при температуре 700 °С.

Моделирование эквивалентных схем выполняли в программе ZView (Scribner Associate Corp.), которая позволяет проводить подбор значений электрических компонентов (резисторов, конденсаторов, катушек индуктивности и т.д.) и некоторых компонентов, которые не имеют электрического аналога (элементы постоянной фазы, импедансы Варбурга и т.д.). Затем моделируемые данные сопоставляются с физическими характеристиками измеряемой ячейки, что в дальнейшем позволяет выделять различные процессы переноса заряда, протекающие в образце и численно оценить их влияние на общее сопротивление. В данной программе реализовано тестирование Крамерса-Кронинга, которое дополнительно увеличивает точность моделируемых схем [150].

2.2.7 Низкотемпературная сорбция-десорбция азота.

Для определения текстурных характеристик поверхности получаемых порошков в нашей работе была оценена площадь удельной поверхности. Ее вычисляли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) исходя из полученных с использованием прибора Quantachrome NOVA 1200e изотерм низкотемпературной сорбции – десорбции азота. Перед измерением образцы дегазировали при 300 °С в течение трех часов. На основании полученных данных также было рассчитано распределение пор по размеру методом Баррета – Джойнера – Халенды (ВЈН).

3. СОСТАВЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СОСОЗДАНИЕМ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ

3.1 Составы с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti

Для определения оптимальной температуры гидротермальной обработки (и, как следствие, давления в автоклаве) была выполнена серия синтезов при температурах 120, 150 и 180 °С. В дальнейшем все составы были исследованы методом РФА (рисунок 16).

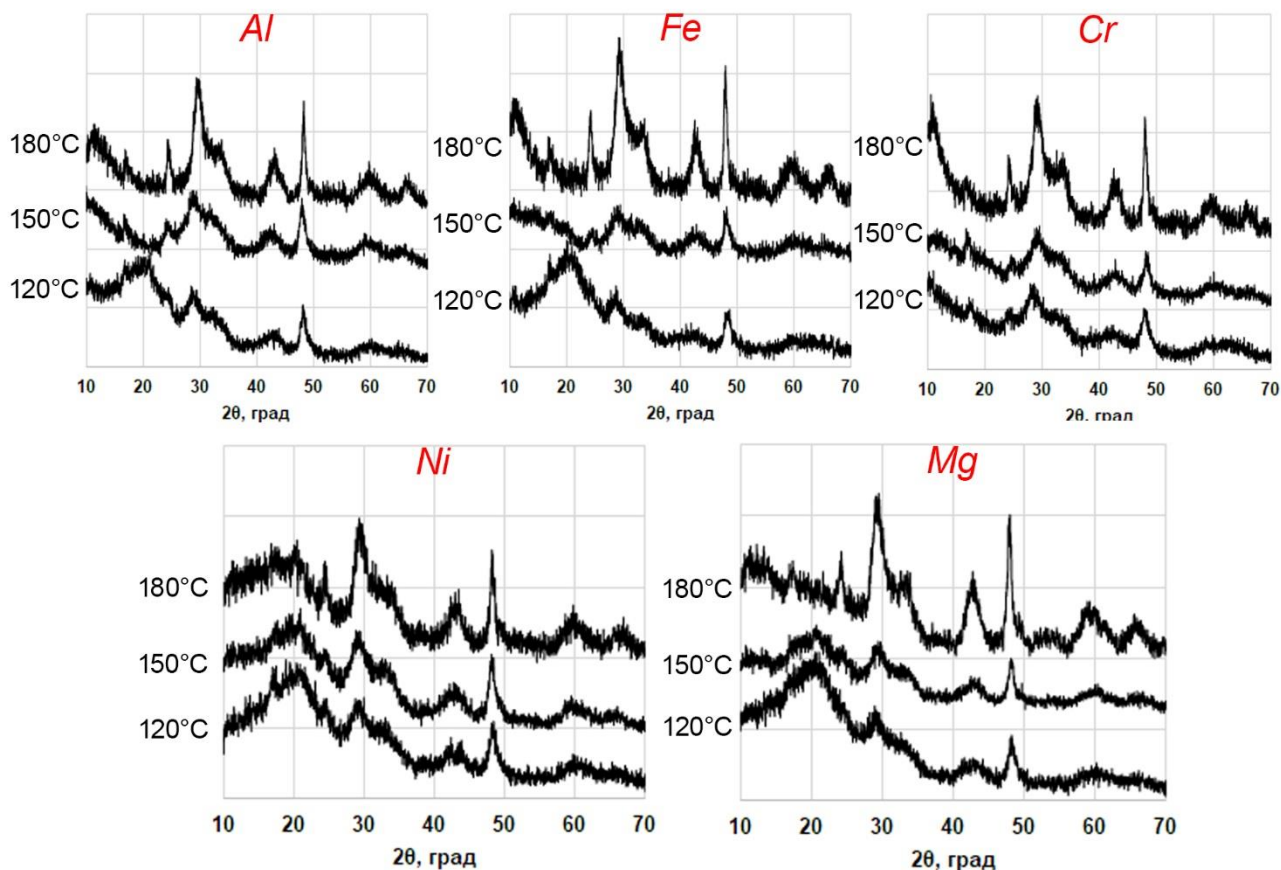


Рисунок 16 Дифрактограммы порошков в зависимости от состава и температуры гидротермальной обработки

Из дифрактограмм видно, что при температуре 120 °С наблюдается первичная кристаллизация наночастиц, так как присутствует небольшое количество слабых рефлексов и видно сильное аморфное гало в интервале углов 2θ

= 12–25. С увеличением температуры до 150 °С видно, происходит уменьшение аморфного гало и возрастает интенсивность пиков. А при температуре в 180 °С во всех образцах, за исключением состава с добавлением оксида никеля, наблюдается исчезновение гало, что говорит о полной конверсии аморфного осадка совместноосажденных оксидов, использованных в качестве прекурсоров, в наноразмерные частицы.

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

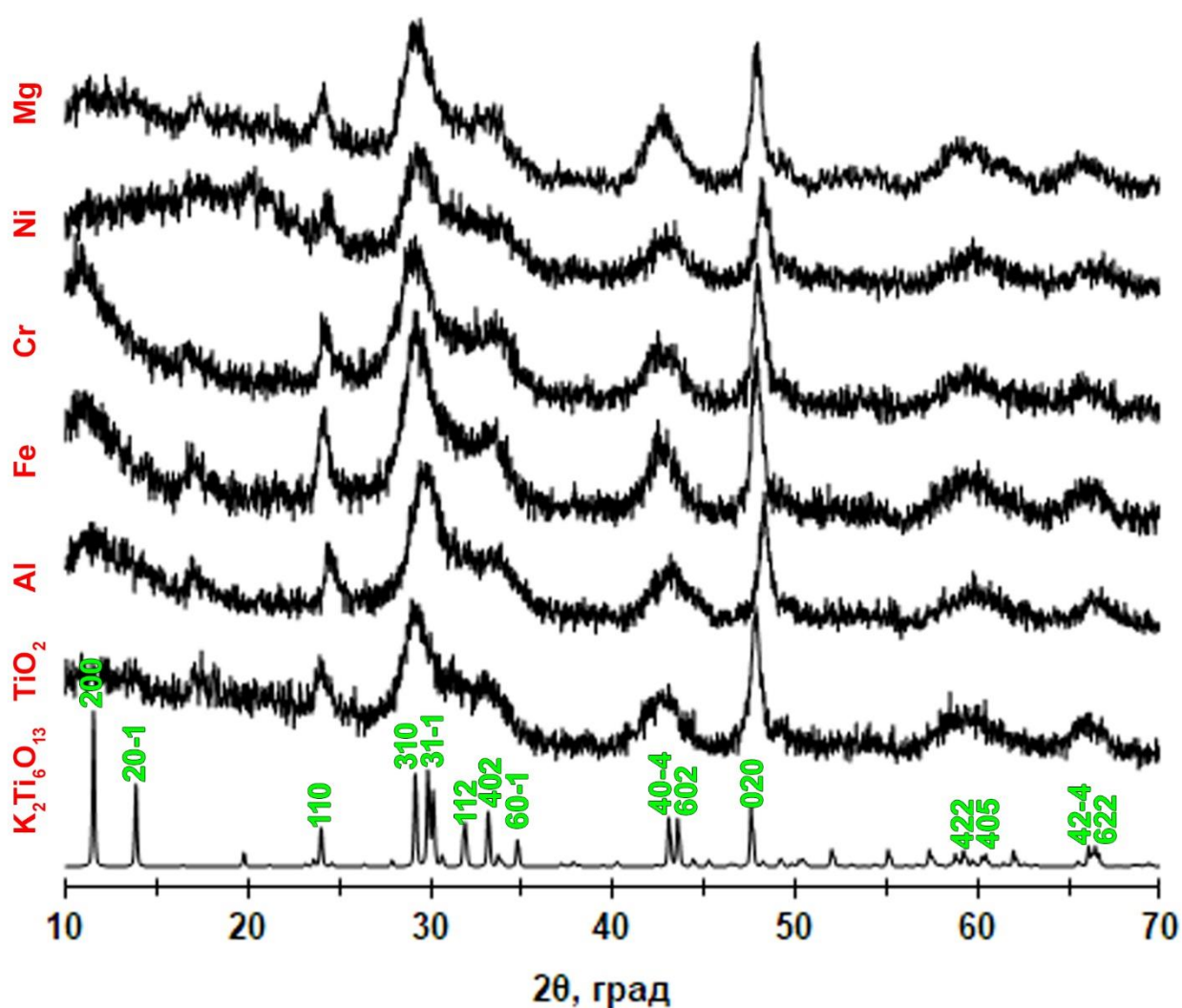


Рисунок 17 – Дифрактограммы порошков с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti

На Рисунок 17 приведены дифрактограммы порошков различного состава, синтезированных при гидротермальной обработке при 180 °С. Также добавлена дифрактограмма хорошо закристаллизованного туннельного гексатитаната калия ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) и нанесены индексы hkl (COD: 900-8090). Полученные рентгенограммы для нанопорошков хорошо согласуются с уже известными данными [146, 151]. Ввиду того, что рефлексы уширены и перекрывают друг друга, можно утверждать, что формируются наноразмерные формы титаната калия.

Для определения морфологии полученных порошков использовалась сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия. Как видно из микрофотографий, из совместноосажденных осадков после гидротермальной обработки формируются наночастицы с внешним диаметром $\approx 9 - 11$ нм (Рисунок 19) и средней длиной более 1 мкм, однако в образцах, содержащих хром, наблюдаются лишь плотноупакованные агломераты нанослоев (Рисунок 18). 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: $\text{Al}^{3+}=0.53$, $\text{Fe}^{3+}=0.55$, $\text{Ti}^{4+}=0.61$, $\text{Cr}^{3+}=0.62$, $\text{Ni}^{2+}=0.69$, $\text{Mg}^{2+}=0.72$ [152]. 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 микрорентгеноспектрального анализа порошков с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti (Me = Al, Fe, Cr, Ni, Mg) установлено, что калий входит в состав наночастиц и его соотношение с металлами находится в диапазоне значений $[\text{K}] / [\text{Ti}, \text{Me}] \approx 3.23 - 3.57$, что также позволяет отнести полученные образцы к фазе $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ с замещением части титана на атомы соответствующего допирующего металла.

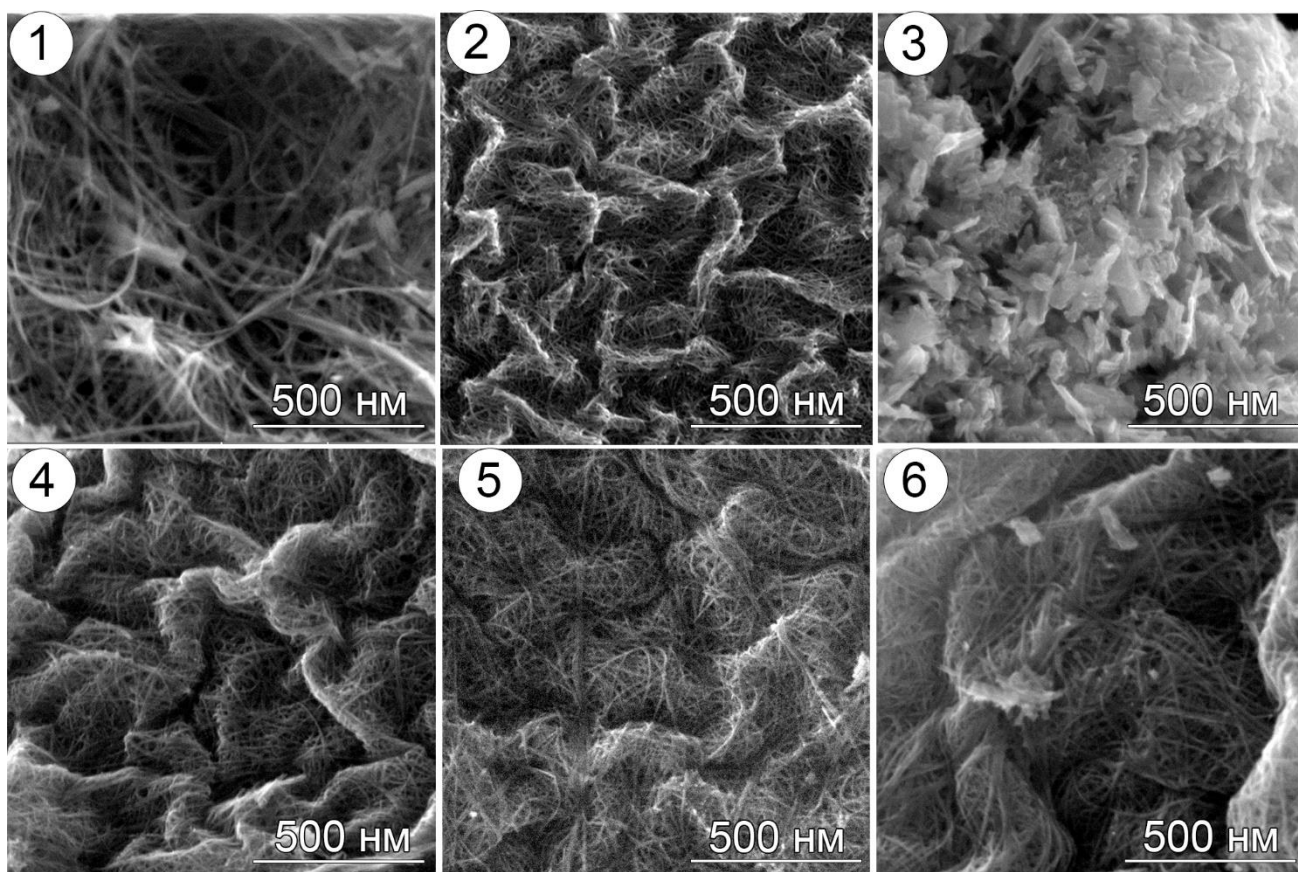


Рисунок 18 – Микрофотографии со СЭМ образцов с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti
(Me = 1 - Al, 2 - Fe, 3 - Cr, 4 - Ni, 5 – Mg, 6 – без замещения)

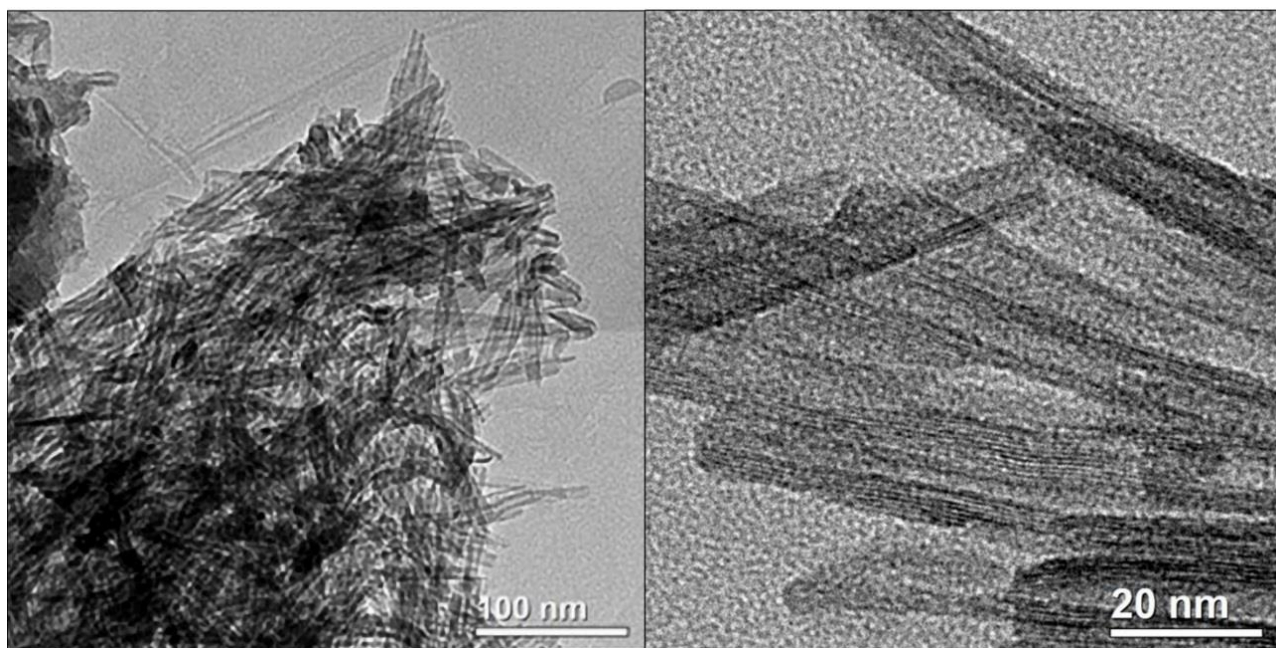


Рисунок 19 – Микрофотографии с ПЭМ для образца с замещением 2.5 Al : 97.5 Ti

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. Значения этого параметра, полученные для образцов различного состава, указаны в Таблица 1. Установлено, что использование гидротермальной обработки приводит к формированию наночастиц с высоким значением площади удельной поверхности.

Таблица 1 Площадь удельной поверхности составов с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti.

Me'	-	Al	Fe	Cr	Mg	Ni
$S_{уд}, м^2/г$	284.2 ± 5.5	277.7 ± 5.4	284.0 ± 5.5	305.3 ± 6.0	290.2 ± 5.6	310.0 ± 6.0

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 $м^2/г$ [153, 154], у натриевых нанотрубок 205-247 $м^2/г$ [155, 156, 157], а у нанотрубок с замещением части титана кобальтом 243 $м^2/г$ [24]. Данный результат может быть объяснен применением различных исходных прекурсоров для гидротермальной обработки, то есть оксида титана в форме рутила, анатаза или их смесей [158]. Стоит отметить, что такое значительное увеличение $S_{уд}$ для образца с замещением части титана никелем в сравнении с другими составами может быть связано с остатками непрореагировавшего аморфизированного осадка.

Это позволяет утверждать, что применение осажденных гидроксидов, в качестве прекурсора для гидротермальной обработки приводит к увеличению площади удельной поверхности наночастиц полититанатов калия.

Полученные в ходе измерений изотермы низкотемпературной сорбции/десорбции азота (Рисунок 20) относятся к IV типу по классификации ИЮПАК, это 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 замещением хромом петля гистерезиса смещена в область меньших давлений, что может свидетельствовать о более сильном взаимодействии адсорбат – адсорбент.

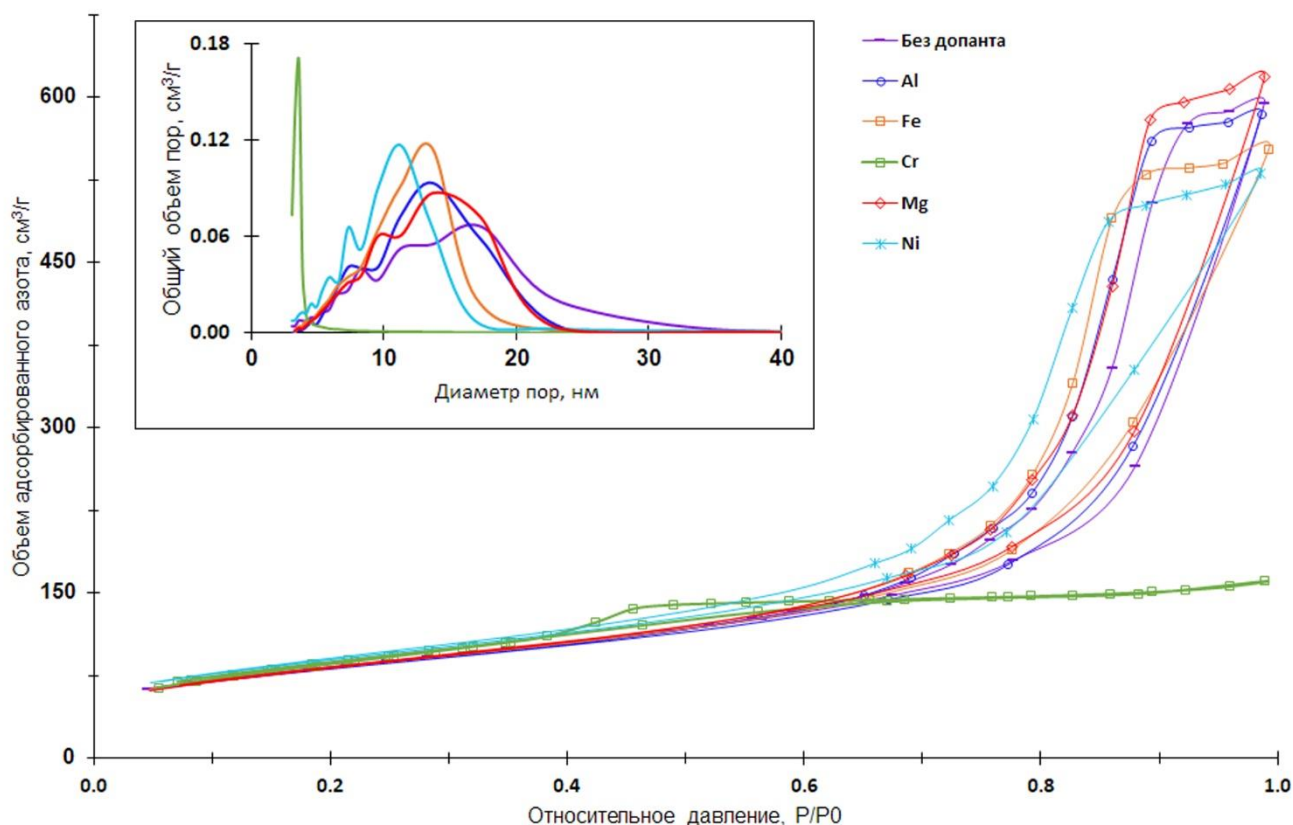


Рисунок 20 – Изотермы сорбции/десорбции азота образцами состава с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti и без замещения. И вставка с распределением их пор по размерам.

На основании полученных изотерм методом ВЈН были рассчитаны размеры пор в исследуемых составах (Рисунок 20 и Таблица 2). Исходя из полученных микрофотографий, изотерм сорбции/десорбции азота, среднего размера пор и распределения их 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.

Таблица 2 Геометрия пор образцов состава с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti.

Me	-	Al	Fe	Cr	Mg	Ni
Средний диаметр пор, нм	17.37	13.68	13.63	3.52	13.66	11.26
Средний объем пор, м ³ /г	0.90	0.90	0.85	0.15	0.95	0.81

Так как замещение части титана выполнялось, в том числе, и для сенсбилизации поверхности итоговых частиц, оптическим методом была оценена ширина запрещенной зоны. Для этого измерялись спектры диффузного отражения полученных порошков полтитаната калия. Затем полученные данные были перестроены в координатах длины волны и интенсивности отражения поверхности, а также рассчитаны на их основании функции Кубелка – Мунка в координатах энергии кванта. Итоговые графики представлены на Рисунок 21.

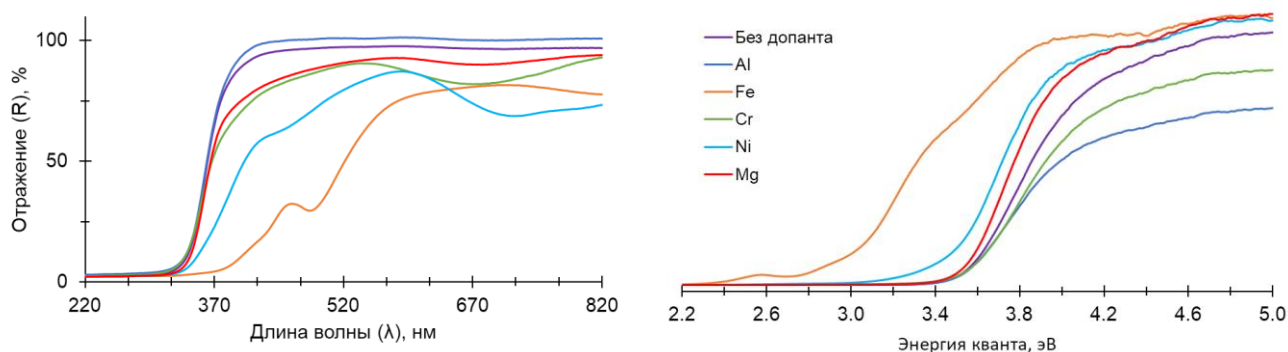


Рисунок 21 – Спектры диффузного отражения слева и графики функции Кубелка - Мунка справа для образцов состава 2.5 Me : 97.5 Ti и для недотированного образца TiO₂

Определенная, исходя из полученных данных, ширина запрещенной зоны представлена в Таблица 3.

Таблица 3 Ширина запрещенной зоны для образцов состава с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti.

Me	—	Al	Fe	Cr	Ni	Mg
E, эВ	3.55	3.53	2.92	3.56	3.53	3.46

Видно, что только при замещении 2.5 ат. % титана железом происходит существенное смещение края поглощения в более длинноволновую область спектра (красное смещение), что может быть вызвано переходом возбужденных 3d-электронов Fe^{3+} в зону проводимости нанотрубок (переход с переносом заряда) и переходом d–d между ионами железа на более высокой длине волны [159]. Данный факт может свидетельствовать в пользу большей фотокаталитической активности состава с железом. Остальные составы имеют ширину запрещенной зоны близкую к значению для недопированного образца.

Дополнительно методом динамического рассеяния света было проведено исследование распределения частиц по размерам. Полученные результаты представлены на Рисунок 22.

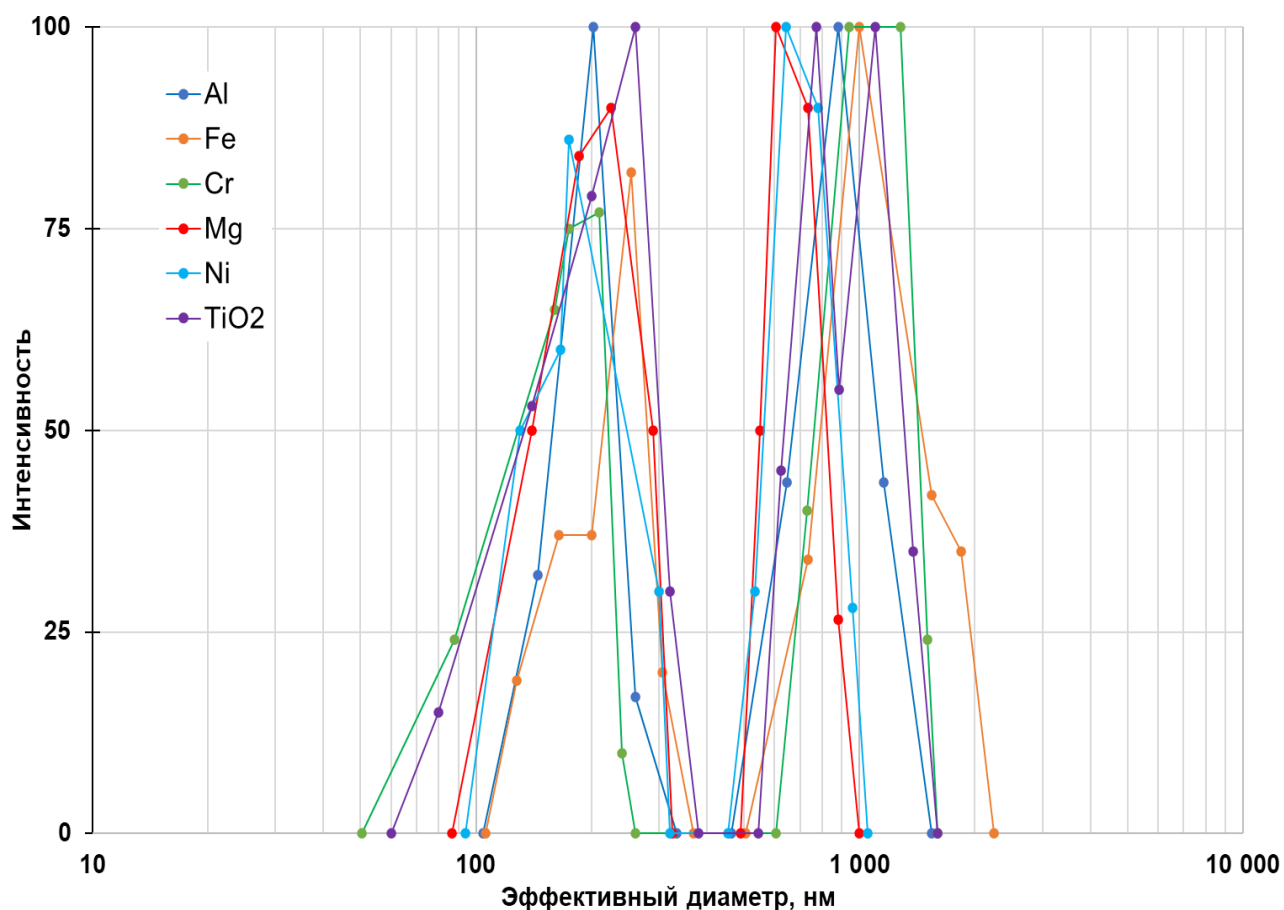


Рисунок 22 Распределение частиц по размерам по результатам динамического светорассеяния

Видно, что все синтезированные порошки характеризуются бимодальным распределением частиц по размерам. При замещении части титана образуемые

частицы и их агломераты имеют аналогичный размер в сравнении с недопированными частицами. Средние значения эффективного диаметра частиц, определенные по модели Смолуховского, представлены в Таблица 4.

Таблица 4 Данные по среднему диаметру частиц

Допант	-	Al	Fe	Cr	Mg	Ni
Эффективный диаметр, нм	387.87 ±6.09	386.89 ±5.99	450.69 ±14.11	402.66 ±6.48	316.22 ±3.36	313.22 ±5.32
Полидисперсность	0.32 ±0.010	0.32 ±0.006	0.32 ±0.010	0.33 ±0.015	0.27 ± 0.007	0.28 ± 0.019

Значение ζ -потенциала и подвижности для исследуемых частиц, представленные в Таблица показывает отрицательный заряд, что говорит в пользу высоких сорбционных характеристик в отношении катионных красителей. В связи с этим, и основываясь на литературных данных, сорбционная емкость рассматриваемых составов анализировалась на метиленовом голубом.

Таблица 5 – 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

Так как процесс фотокатализа включает в себя стадию сорбции красителя из раствора, необходимо было определить величину этой сорбции. Результаты изучения процесса сорбции в статическом режиме для данной серии образцов представлены на Рисунок 23 и в Таблица . Как видно из данных, представленных на графике, все синтезированные наночастицы за исключением состава с замещением хромом, практически полностью извлекают краситель из раствора уже

в первые 10 минут, при этом их сорбционная емкость на 1.5 – 2 % больше, чем у образца без замещения (Рисунок 23, пунктирная линия), что связано в первую очередь с площадью удельной поверхности полученных частиц.

Облучение УФ и видимым светом образцов в статическом режиме не дало значительного изменения в количестве удаляемого красителя. Возможно, это связано с большой скоростью адсорбции красителя на поверхности наночастиц. Это в свою очередь приводит к препятствованию процессу образования электрон-дырочных пар на поверхности частиц. Поэтому можно сделать вывод о сорбции, как о лимитирующей стадии при использовании данных наночастиц при статичном методе измерений, и незначительном влиянии процесса фотокатализа в обесцвечивании раствора метиленового голубого.

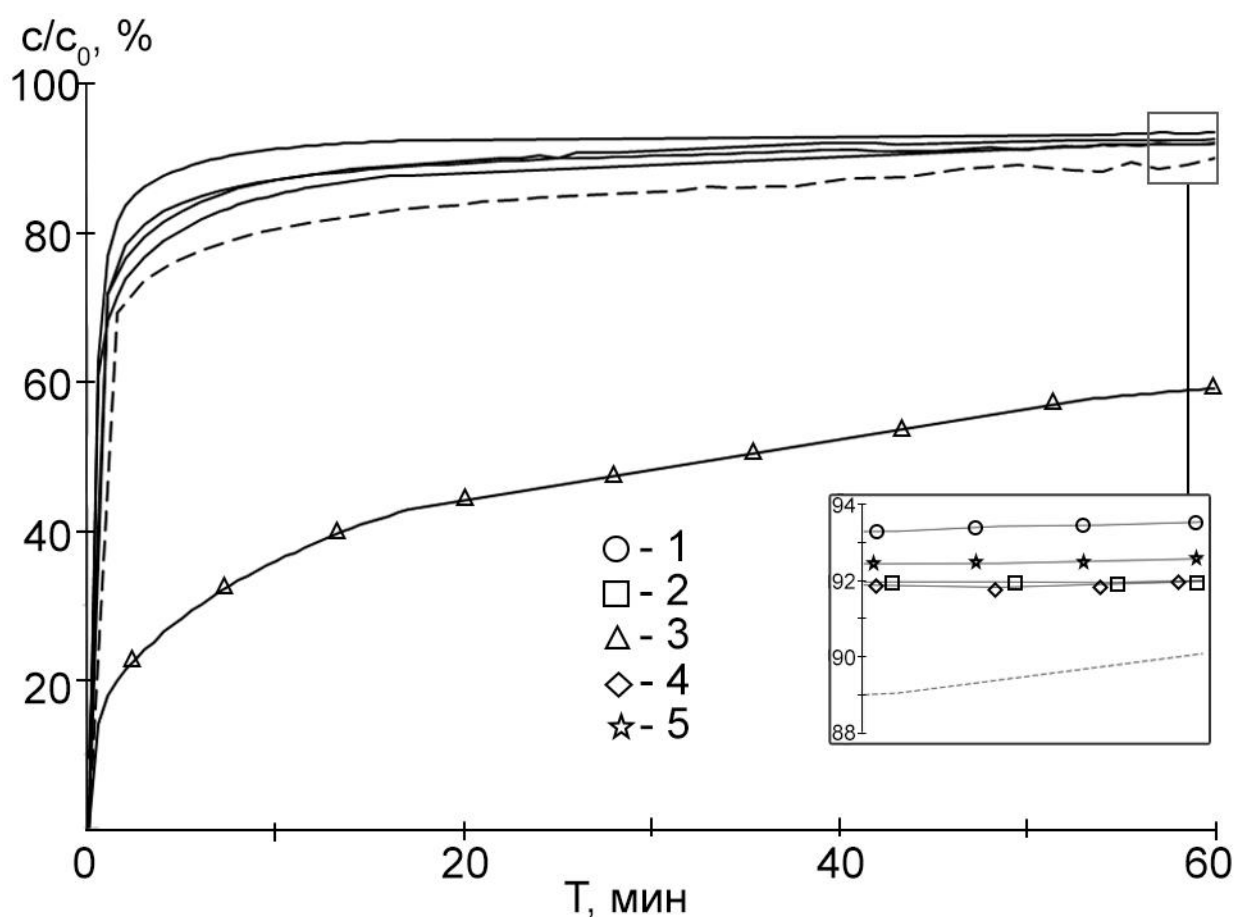


Рисунок 23 – Кинетические кривые удаления метиленового голубого образцами составов с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti, где Me = Al (1), Fe (2), Cr (3), Mg (4) и Ni (5) (сплошная линия) и незамещенного состава (пунктирная линия) [160].

Таблица 6 - Сорбционная емкость образцов 2.5 Me : 97.5 Ti в статическом режиме.

Me/Me'	–	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	MgO
Q, мг/г	62.18±0.43	64.55±0.45	63.5±0.43	40.83±0.33	63.48±0.44	63.89±0.43

Далее для образцов, содержащих никель и хром и обладающих различной морфологией, а также недопированного образца калий титанатных нанотрубок были построены изотермы сорбции, представленные на Рисунок 24. Как видно из полученных данных во всех случаях экспериментальные значения хорошо согласуются с моделью, описанной уравнением Ленгмюра:

$$Q = \frac{Q_{max} * K_L * C_p}{1 + K_L * C_p} \quad (14.1)$$

$$\frac{C_p}{Q} = \frac{C_p}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} * K_L} \quad (14.2)$$

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.

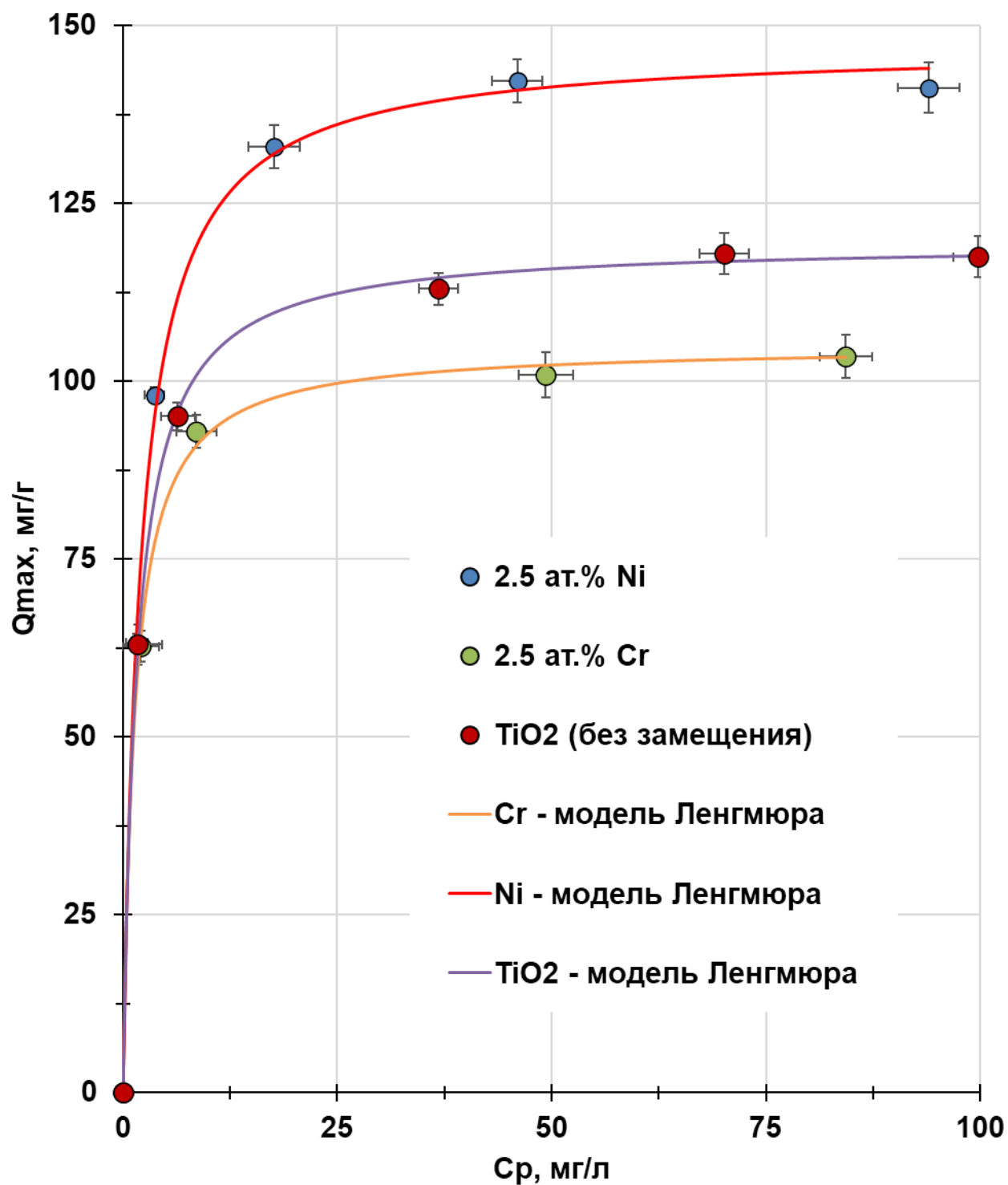


Рисунок 24 – Равновесные изотермы сорбции метиленового голубого для образцов с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti и без замещения, а также изотермы Ленгмюра, построенные по уравнению 14.1

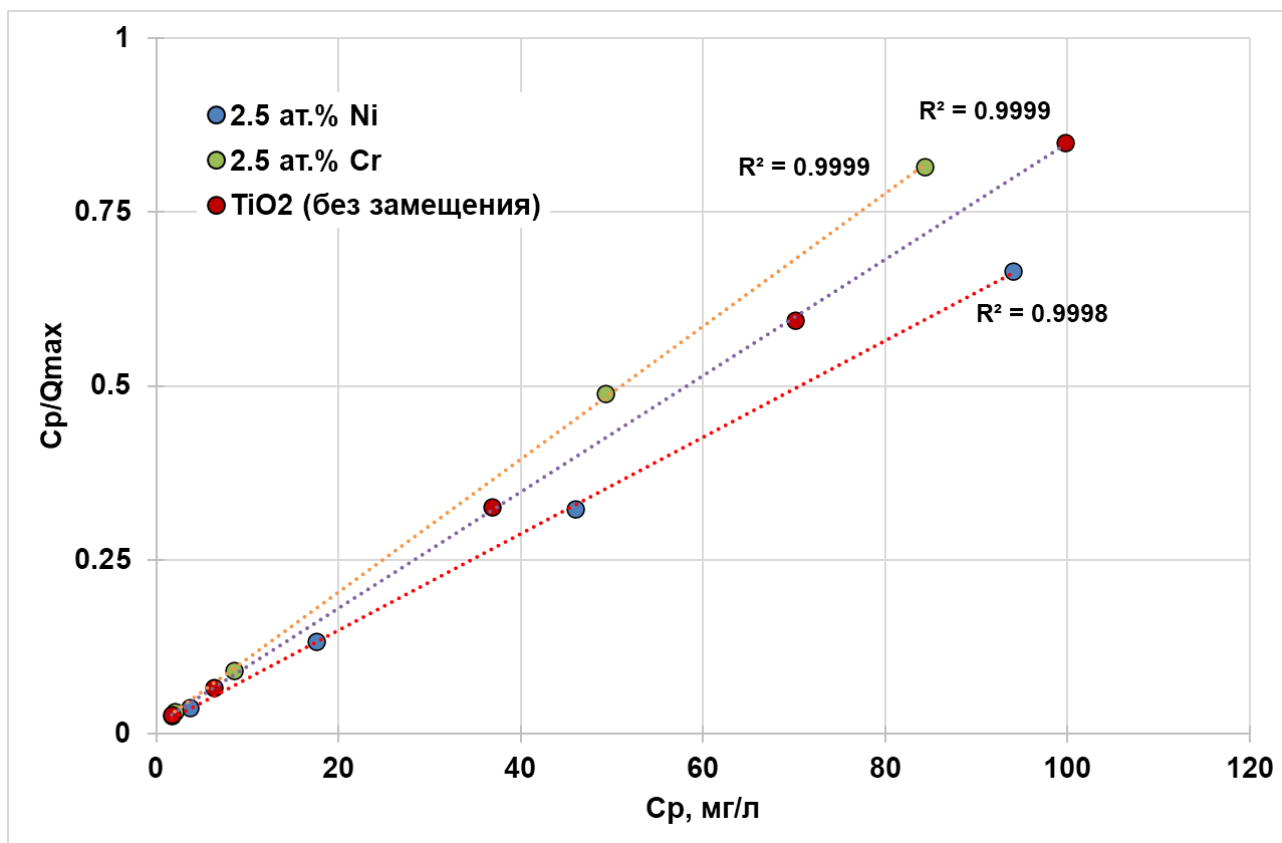


Рисунок 25 - Равновесная изотерма сорбции метиленового голубого для образцов с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti и без замещения в линейных координатах модели Ленгмюра, построенные по уравнению 14.2

Хорошее соответствие данной модели как в стандартной, так и в линейной формах 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}). Для образца с соотношением 2.5 Ni : 97.5 Ti максимальная сорбционная емкость составила 147.07 ± 1.89 мг/г ($K_L=0.49\pm0.03$), для частиц без замещения 119.48 ± 0.68 мг/г ($K_L=0.63\pm0.02$), а для 2.5 Cr : 97.5 Ti – 104.99 ± 1.07 мг/г ($K_L=0.75\pm0.05$).

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

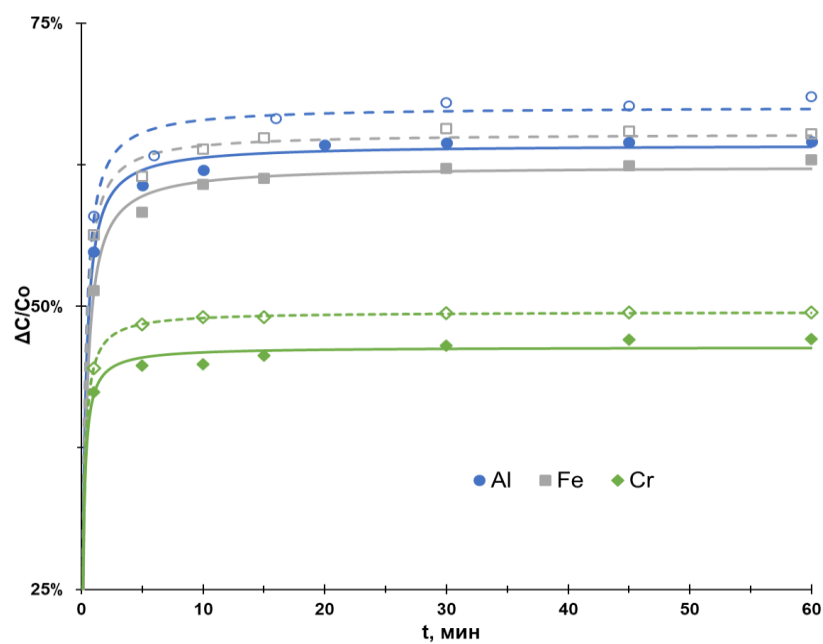


Рисунок 26 – Кинетические кривые сорбции (сплошная линия) и фотокатализа (пунктирная линия) метиленового голубого образцами состава с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti

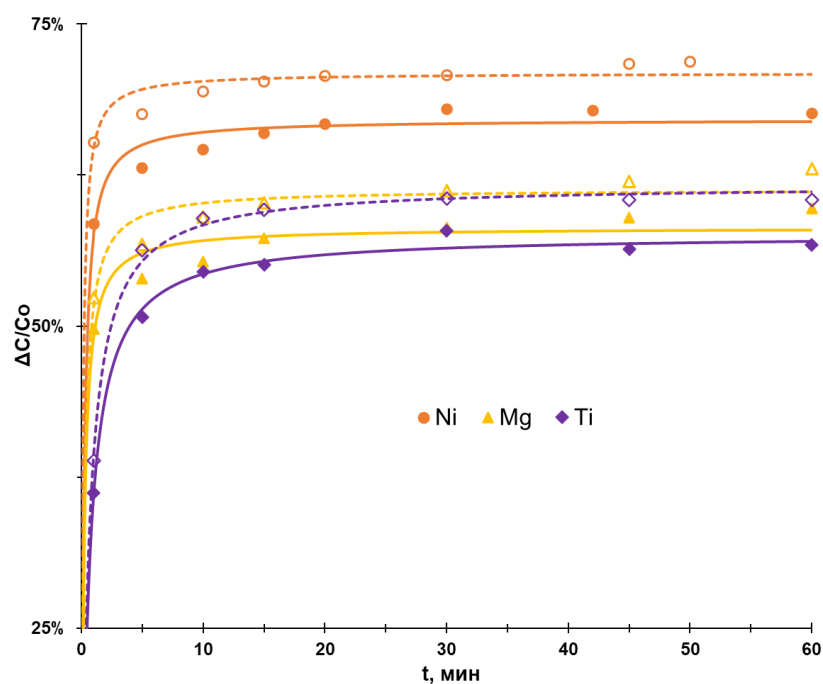


Рисунок 27 – Кинетические кривые сорбции (сплошная линия) и фотокатализа (пунктирная линия) метиленового голубого образцами состава с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti и состава без замещения

Из кинетических кривых для динамического режима (Рисунок 266 и рисунок 27) видно, что процесс сорбции, а вместе с ним и фотокатализ

стремительно протекает в первые 5 минут, затем происходит его замедление и выход к равновесным значениям. Что также подтверждает предположение об адсорбции, как лимитирующей стадии процесса.

Одним из критериев для оценки точности выбранных математических моделей является наилучшее соответствие коэффициента корреляции $R^2=1$ (таблица 7). В случае с исследуемыми образцами можно отметить, что модель псевдовторого порядка точнее совпадает с полученными экспериментальными данными, что говорит в пользу лимитирования процесса хемсорбцией, то есть взаимодействием между молекулами красителя и исследуемыми наночастицами.

Таблица 7 – Параметры кинетических моделей сорбции МГ образцами состава с замещением 2.5 Me : 97.5 Ti

Тип кинетической модели	Псевдопервого порядка		Псевдовторого порядка		Q, мг/г
	K, мин ⁻¹	R ²	K, мин ⁻¹	R ²	
Me					
Al	1.99±0.18	0.996	8.57±1.00	0.998	121.26±3.48
Al*	2.02±0.22	0.995	8.41±1.43	0.997	128.70±4.01
Fe	1.82±0.16	0.995	7.20±0.64	0.999	114.45±3.02
Fe*	2.07±0.19	0.996	9.14±1.09	0.998	122.51±3.50
Cr	2.54±0.28	0.996	21.34±4.69	0.998	88.52±2.02
Cr*	2.37±0.08	0.999	18.00±0.36	0.999	92.89±2.38
Ni	2.13±0.22	0.994	9.33±1.53	0.997	124.85±3.78
Ni*	2.60±0.26	0.996	14.60±2.78	0.998	133.73±4.65
Mg	2.03±0.29	0.991	9.33±2.06	0.995	112.22±3.00
Mg*	2.01±0.27	0.992	8.70±1.74	0.996	119.08±3.32

* - данные для облученного образца (процесс сорбции усиливается фотокатализом).

Также на основе полученных данных по сорбции метиленового голубого из раствора можно оценить скорость и степень внутренней диффузии в образцах. Для

этого используется модель, разработанная Вебером и Моррисом [161], Маккеем и Путсом [162], согласно уравнению:

$$q = k * t^{\frac{1}{2}} + C_i \quad (15)$$

Где k – константа скорости диффузии внутри частиц ($\text{мг/г} \cdot \text{мин}^{1/2}$),

C_i – константа, связанная с толщиной пограничного слоя, мг/г .

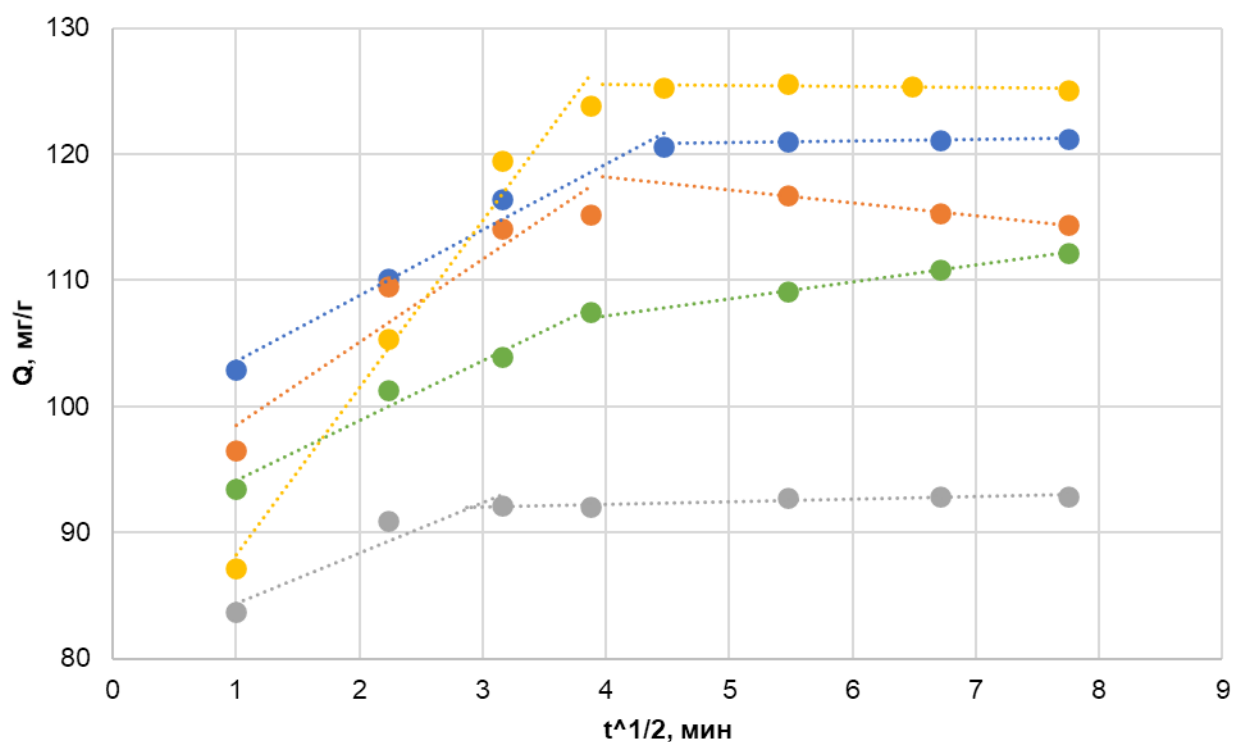


Рисунок 28 - Графики внутричастичной диффузии для образцов с замещением части титана 2.5 ат.% Al - синий, Fe - оранжевый, Cr - серый, Ni - желтый, Mg - зеленый.

Исходя из этой модели, график строится в координатах сорбционной емкости (q) от квадратного корня времени ($t^{1/2}$) (рисунок 28 и таблица 8). Если получившийся график является линейным, то внутричастичная диффузия является лимитирующим процессом, в противном случае, это указывает на влияние и других процессов. Так как константа скорости (k_1) на первом этапе выше, чем на втором (k_2), то это говорит об ограничении доступных свободных мест для диффузии молекул.

В случае с исследуемыми образцами для всех составов наблюдается быстрая начальная стадия (10 минут для образца с замещением хромом и от 15 до 20 минут для остальных образцов), что связано с активной сорбцией красителя на поверхность образцов. На втором этапе наблюдается крайне медленная реакция, скорее всего связанная с внутричастичной диффузией красителя.

Таблица 8 – Параметры диффузионной модели сорбции МГ на различных образцах.

Допант	Участок	$k, \text{мг/г} \cdot \text{мин}^{1/2}$	$C_i, \text{мг/г}$
Al	I	16.29 ± 1.08	86.52 ± 1.78
	II	0.65 ± 0.09	119.43 ± 0.23
Fe	I	19.87 ± 2.92	-5.21 ± 0.29
	II	77.81 ± 4.69	128.93 ± 0.75
Cr	I	4.30 ± 2.67	1.04 ± 0.33
	II	72.8 ± 3.9	90.13 ± 0.81
Ni	I	36.09 ± 3.06	-5.83 ± 2.43
	II	51.90 ± 5.25	141.61 ± 6.25
Mg	I	14.07 ± 0.98	6.88 ± 0.22
	II	79.57 ± 1.57	93.02 ± 0.56

3.2 Составы $x \text{ Me} : 100-x \text{ Ti}$, $x = 4, 6, 8, 10$; $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mg}$

Для определения влияния количества замещающего металла на структуру и свойства получаемых полтитанатов был выполнен синтез образцов состава $x \text{ Me} : 100-x \text{ Ti}$, $x = 4, 6, 8, 10$; $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mg}$

По результатам РФА установлено, что с увеличением содержания допирующего металла, не происходит кристаллизации какой-либо фазы и образуются наноразмерные формы полтитаната калия, это говорит о том, что увеличение замещения титана указанными металлами не влияет на процесс образования наноструктур (Рисунок 299).

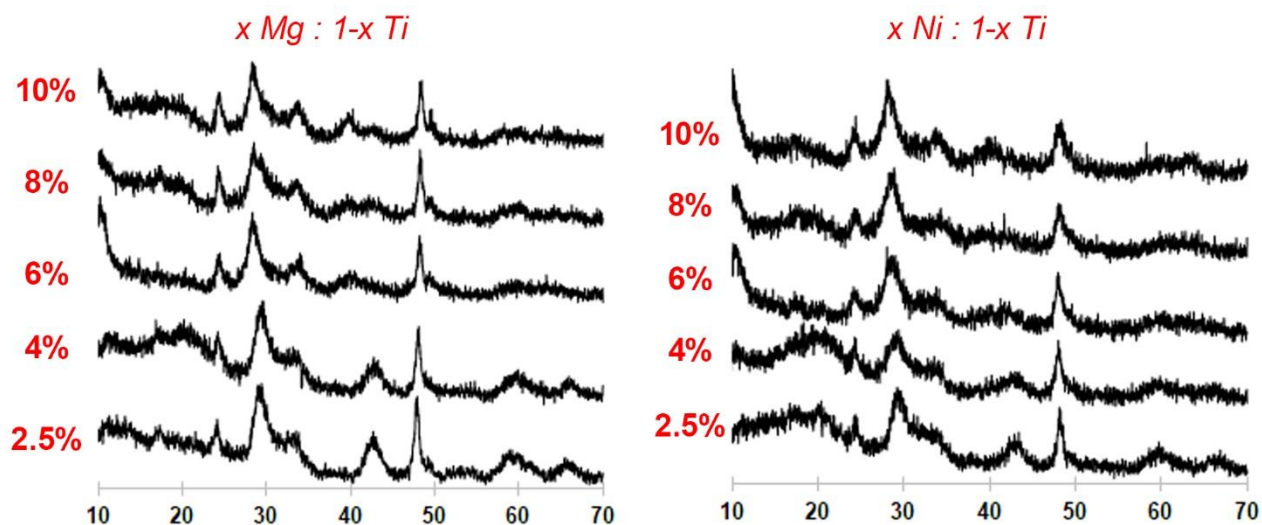


Рисунок 29 – Дифрактограммы образцов с замещением $x \text{ Me} : 1-x \text{ Ti}$,
 $x = 2.5, 4, 6, 8, 10$; $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mg}$.

С целью определения влияния замещения на морфологию получаемых частиц была измерена площадь их удельной поверхности (Рисунок 30).

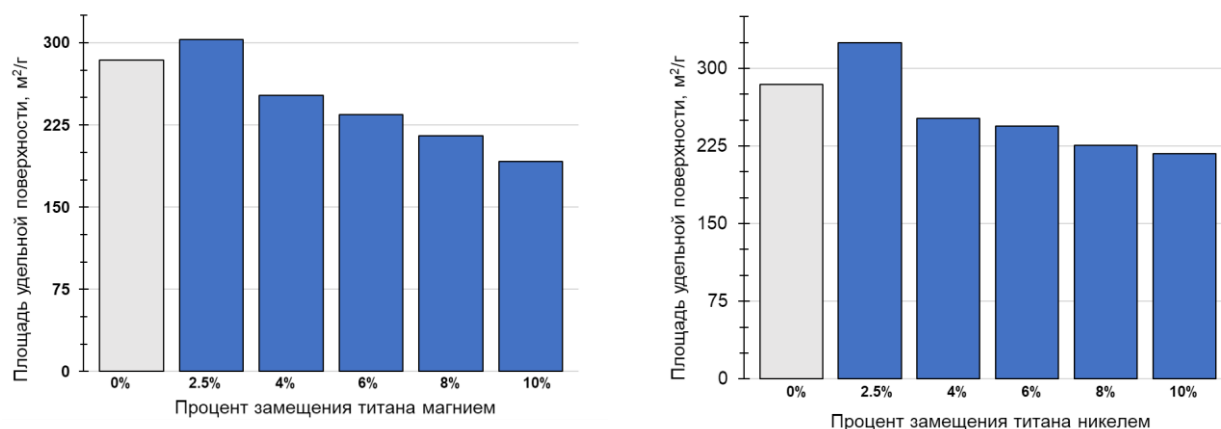


Рисунок 30 – Площадь удельной поверхности в зависимости от количества замещения титана. Слева магнием, справа никелем.

С увеличением количества замещаемого металла происходит уменьшение площади удельной поверхности получаемых частиц, возможно это 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.

Для исследуемых составов с замещением титана магнием был измерен спектр диффузного отражения, по которому в работе оценивается ширина запрещенной зоны. Спектры и графики функции Кубелка-Мунка, рассчитанные из них, представлены на Рисунок 311. Как видно из полученных данных величина ширины запрещенной зоны находится в диапазоне 3.45–3.5 эВ и не претерпевает значительных изменений. Интенсивность отражения данных составов отличается, ввиду уменьшения размера получаемых частиц и, как следствие, увеличения рассеивающей способности падающего на образец излучения.

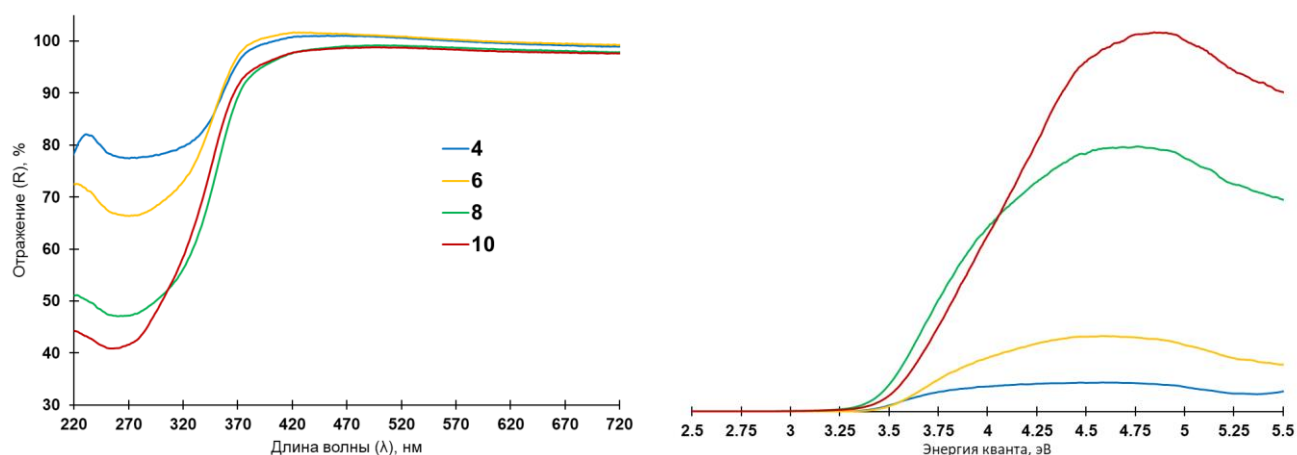


Рисунок 31 – Спектры диффузного отражения слева и графики функции Кубелка-Мунка справа в зависимости от замещения титана.

Таким образом, в ходе работы установлено, что оптимальным температурным режимом гидротермальной обработки совместноосажденных оксидов является 180 °С, так как при такой температуре происходит практически полная конверсия аморфизированного осадка в полтитанатные нанотрубки. Количество допирующего металла нецелесообразно брать более 2.5 ат. %, ввиду уменьшения площади удельной поверхности и отсутствия влияния на ширину запрещенной зоны в случае с замещением титана магнием.

4. СОСТАВЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПИРОЛИЗОМ ЦИТРАТНО-НИТРАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В ходе работы методом пиролиза цитратно-нитратных композиций были синтезированы составы, 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 $K_2Ti_6O_{13}$, для определения влияния вводимого допирующего металла на фотокаталитическую и сорбционную характеристики. Помимо этого был синтезирован ряд составов с соотношением исходных оксидов K_2O $n(Me,Ti)O_{1.95}$, где $n = 1 - 6$ с шагом в 1, $Me = Al, Fe$, для оценки влияния исходного количества калия на фазообразование в данных системах и электрофизические свойства получаемых образцов.

Для определения характера горения при выбранных параметрах цитратно-нитратного синтеза был проведен комплексный термический анализ образцов ксерогеля с различным содержанием калия: $K_2O : n(Fe,Ti)O_{1.95}$, где $n = 1, 3, 6$. (Рисунок 322).

Установлено, что в исследованных составах при нагревании до 180–220 °C проявляется сильный экзотермический эффект, который сопровождается значительной потерей массы ксерогеля, порядка 75 – 83 %, что можно объяснить процессом их объемного горения. На этом этапе во всех случаях масс-спектрометром фиксировали значительный прирост CO_2 и паров воды, кроме того, в составах 3 и 6 отмечалось частичное разложение нитратов, приводящее к появлению оксидов азота в газовой фазе. Такое поведение при термическом разложении органических веществ, наблюдается практически всегда: экзотермическому эффекту горения предшествует небольшой эндотермический пик [163]. Это явление можно объяснить тем, что перед горением происходит плавление исследуемых ксерогелей, которое протекает с поглощением энергии.

Дальнейший нагрев в интервале температур 311 – 561 °C проявляет два заметных экзотермических эффекта.

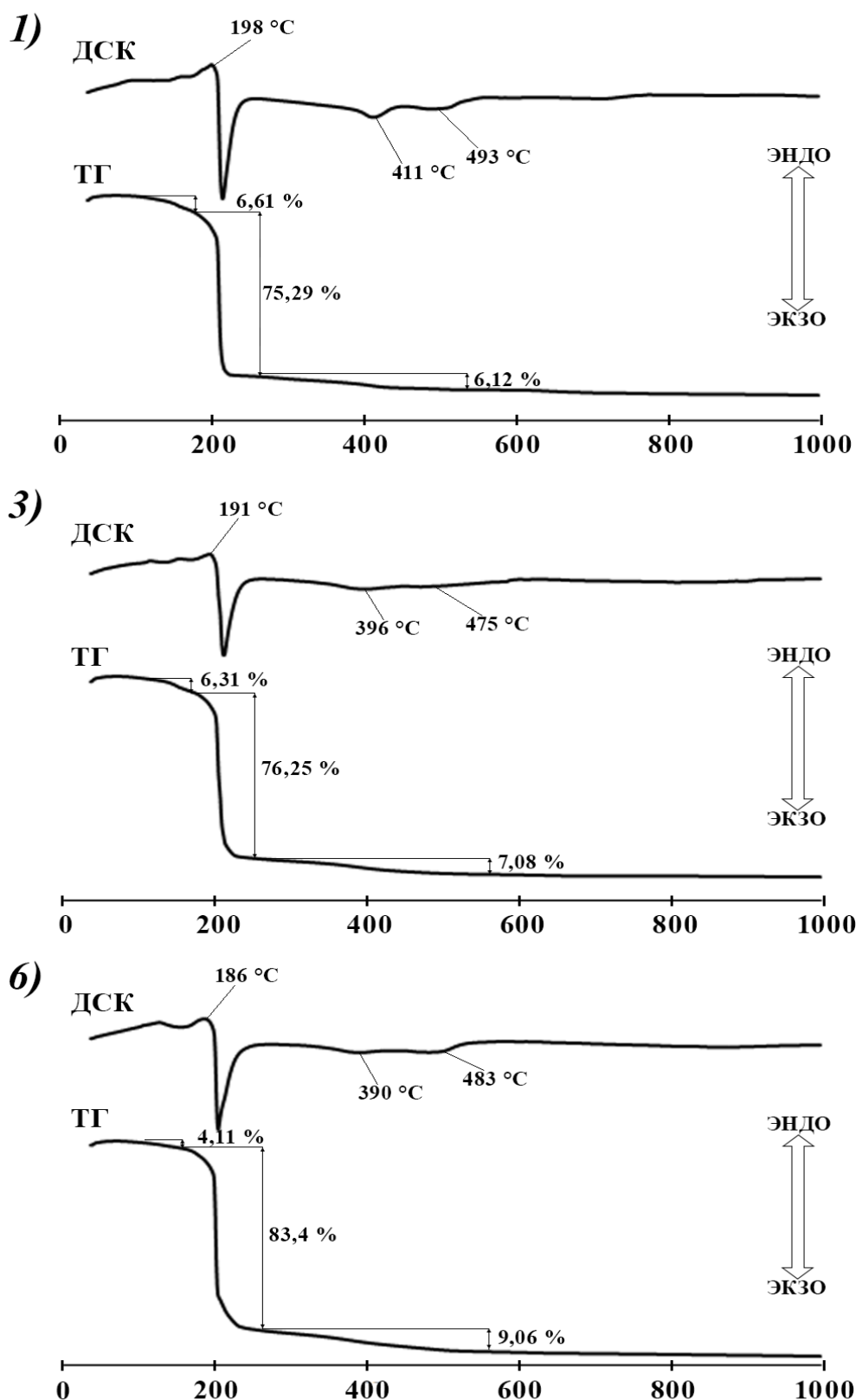


Рисунок 32 – Дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрия для образцов с различным содержанием калия.

Во всех случаях фиксируется выделение CO_2 , что объясняется сгоранием карбонизированного углерода, который образовался в условиях недостатка кислорода на первой стадии горения. Для подтверждения этого предположения ксерогели указанных составов дополнительно сожгли при температуре 450 °С. Полученные порошки имели темно-серую окраску, что как раз свидетельствует об образовании сажи на их поверхности.

На основании данных термического анализа указанных образцов, была выбрана оптимальная температура первичного сжигания ксерогелей для полного удаления всех органических составляющих – 650 °С.

4.1 Составы $\text{K}_2\text{Me}^{\text{III}}_{0.3}\text{Ti}_{5.775}\text{O}_{13}$ и $\text{K}_2\text{Me}^{\text{II}}_{0.2}\text{Ti}_{5.925}\text{O}_{13}$

Фазовый состав образцов на всех стадиях синтеза проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). После первичного сжигания ксерогеля при температуре 650 °С в образцах присутствовали две кристаллические фазы, соответствующие структурам типа голландита ($\text{K}_2\text{Me}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$) и гексатитаната калия – $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Рисунок 333).

После первичного обжига была измерена величина площади удельной поверхности полученных порошков и результаты приведены в Таблица 9.

Таблица 9 – Данные площади удельной поверхности образцов с замещением 5 ат. % титана исследуемыми металлами в $\text{м}^2/\text{г}$

Допант	Al	Fe	Cr	Ni	Mg
$S_{\text{уд}}$	6.30 ± 1.2	13.21 ± 3.8	10.75 ± 2.0	10.98 ± 2.0	5.8 ± 1.1

Указанные величины для ряда составов превосходят результаты характерные для образцов, получаемых твердофазным синтезом. Так в [164] величина площади удельной поверхности синтезированных материалов составила 5.4 $\text{м}^2/\text{г}$.

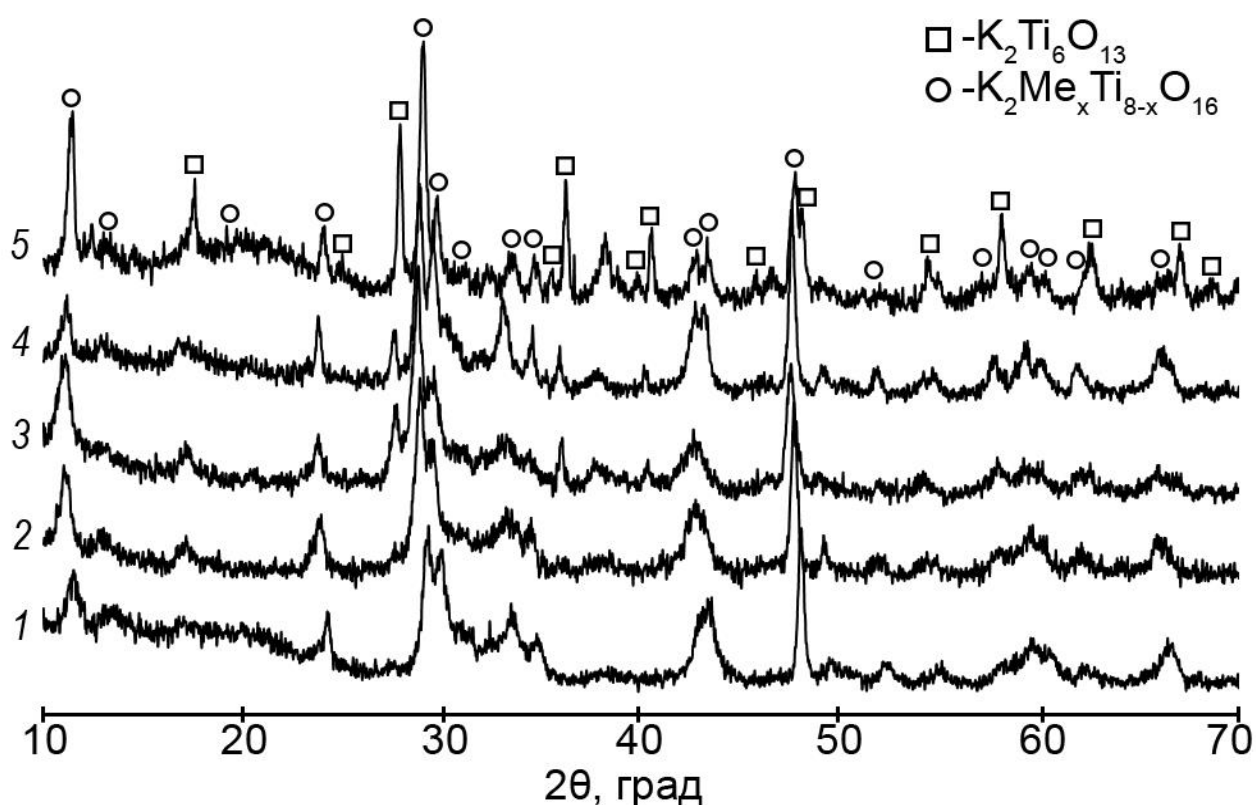


Рисунок 33 – Дифрактограмма образцов на основе гексатитаната калия с замещением 5 ат.% титана исследуемыми металлами (1-Al, 2-Fe, 3-Cr, 4-Ni, 5-Mg), сожженными при $t=650^\circ\text{C}$ [160].

Определение ширины запрещенной зоны, синтезированных составов так же как и в случае образцов полученных после гидротермальной обработки, проводили на основании спектров диффузного отражения, а также построенных на их основе графиков функции Кубелки-Мунка (Рисунок 344).

Порошки на основе составов с замещением титана алюминием или магнием оставались белыми, поэтому для них наблюдается один четкий переход между почти полным поглощением и почти полным отражением при 320 нм. Прочие образцы в результате синтеза приобретали окраску согласно допирующему металлу, это влияет на вид спектра диффузного отражения, а именно, падение отражения на определенной длине волны, что и согласуется с цветом образца. Для железа данное значение – 486 нм, оно соответствует оранжево-красному цвету, для хрома – 672 нм, а для никеля – 713 нм (зеленые оттенки цвета). Поэтому при оценке

ширины запрещенной зоны значения энергий, полученных экстраполяцией прямолинейных участков спектра, относящихся к этим длинам волн, не учитываются [165]. Значения ширины запрещенной зоны, определенные по полученным данным, представлены в Таблица .

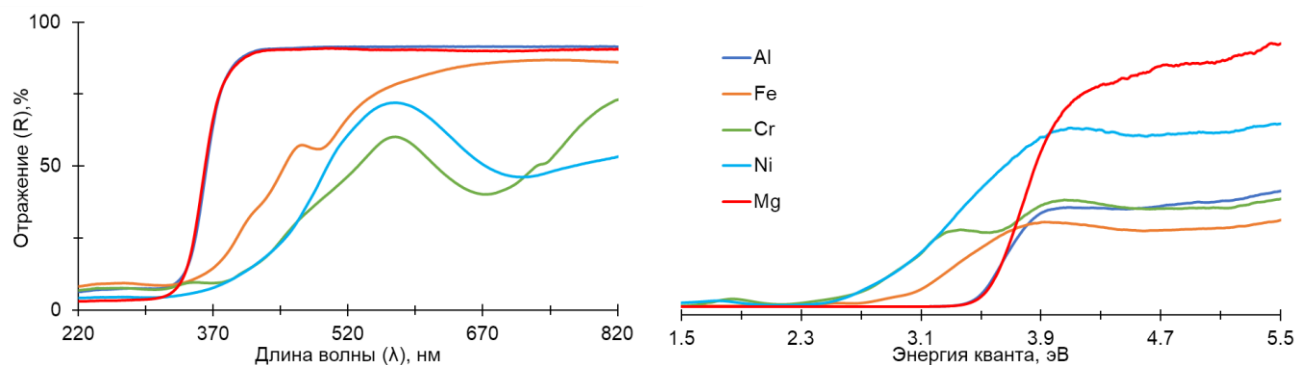


Рисунок 34 – Спектры диффузного отражения (слева), графики функции Кубелки-Мунка (справа) образцов гексатитаната калия с замещением 5 ат. % титана соответствующими металлами [160].

Таблица 10 – Значения ширины запрещенной зоны, определенные по графикам функции Кубелки – Мунка в зависимости от замещающего металла, в эВ

Металл	Al	Fe	Cr	Ni	Mg
$E_{зз}, \pm 0.05$	3.45	2.95	2.75	2.75	3.55

Происходящие изменения объясняются изменением цветности получаемых составов и, как следствие, увеличением сенсibilизации порошков по отношению к падающему излучению.

При стационарном методе измерения, т.е. без перемешивания раствора, в образцах, синтезированных пиролизом цитратно-нитратных композиций, наблюдается значительно меньшая величины сорбции красителя из раствора, в отличии от образцов, полученных гидротермальной обработкой совместнoсажденных оксидов. Вероятно, это связано с меньшим размером частиц

получившихся материалов и меньшей площадью удельной поверхности по сравнению с составами, полученными гидротермальной обработкой.

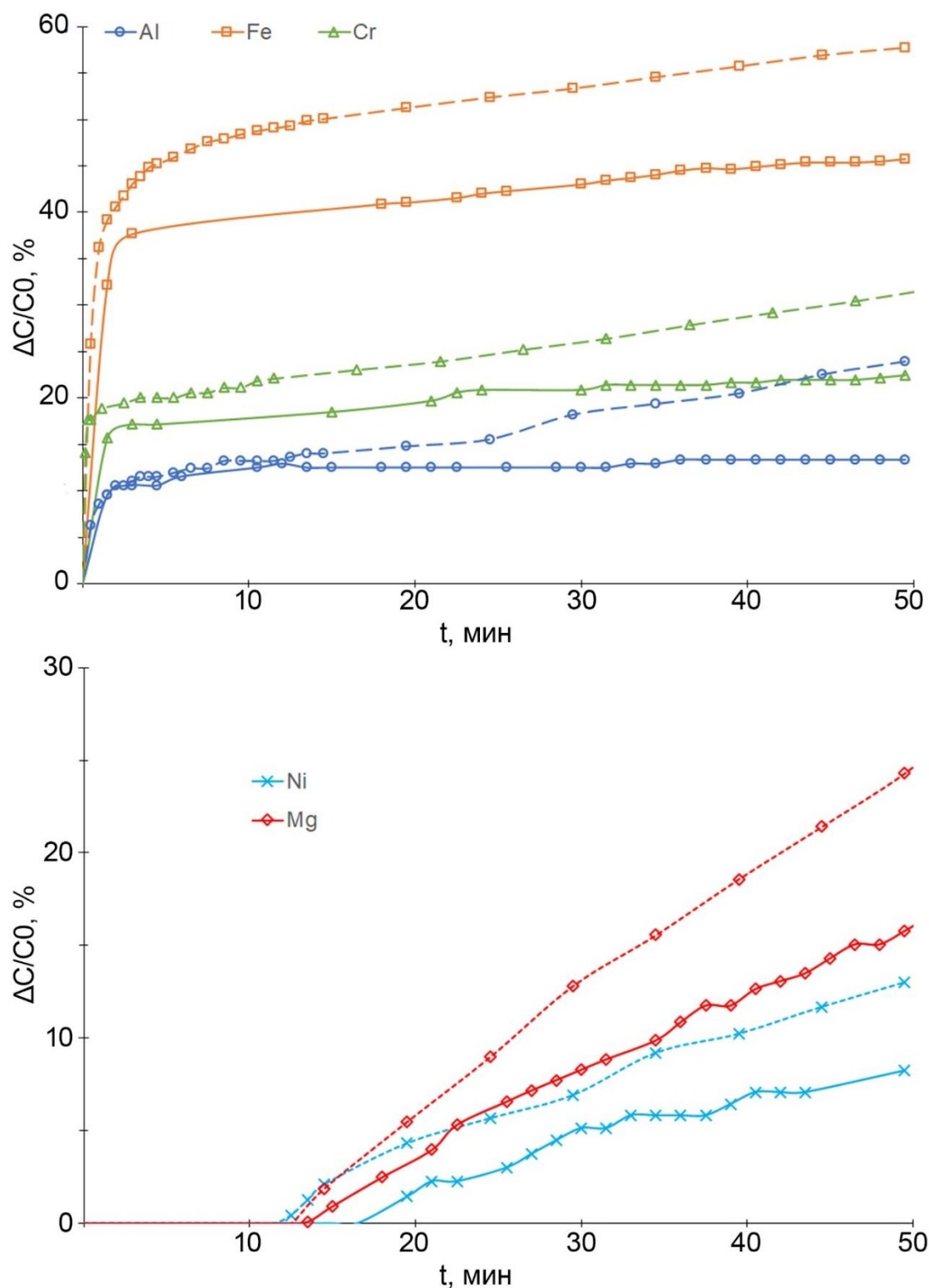


Рисунок 35 – Кинетические кривые удаления метиленового голубого образцами состава: сверху) Al - 1, Fe - 2 и Cr – 3; внизу) Ni – 4, Mg - 5, где сплошная линия – необлученные растворы, пунктирная – облученные УФ-лампой [160].

В случае облучения раствора с образцами УФ-лампой для всех образцов наблюдается монотонное уменьшение концентрации красителя в растворе, по сравнению со значениями, полученными без облучения (Рисунок 35).

На основе этих данных были рассчитаны значения сорбционной емкости при облучении раствора УФ - лампой и без него (таблица 11).

Таблица 11 – Величина сорбционной емкости в зависимости от допирующего металла в количестве 5 ат. % при облучении УФ-лампой () и без.*

Металл	Al	Fe	Cr	Ni	Mg
Q, мг/г	9.16±0.19	31.38±0.27	15.28±0.20	13.32±0.20	5.27±0.15
Q*, мг/г	16.40±0.20	36.91±0.28	20.78±0.21	20.55±0.22	9.08±0.18
k, 10 ⁻³ мин ⁻¹	3.45	6.82	3.42	2.33	4.67

k – константу скорости фотокатализа рассчитывали на основании уравнения химической реакции первого порядка:

$$k = 1/t \ln (C_0/C) \quad (16)$$

Полученные данные по сорбции хорошо согласуются с величиной удельной поверхности, так, образцы состава $K_2Al_{0.3}Ti_{5.775}O_{13}$ и $K_2Mg_{0.2}Ti_{5.925}O_{13}$ имеют наименьшую величину удельной поверхности (6.3 и 5.8 м²/г соответственно). В диссертационной работе Ковалевой Д.С. [166] синтез полтитанатов калия выполняли методом расплава солей, а затем модифицировали его поверхность выдерживая в растворе сульфатов различных металлов (Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II) и Co(II)). Показано, что при таком методе получения ПТК и его модификации в водных растворах порошки слабозакристаллизованы и имеют площадь удельной поверхности 34.6–47.1 м²/г. Приводятся данные по эффективной сорбции, которая определяется из отношения сорбционной емкости к площади удельной поверхности. Так, для немодифицированного образца ПТК указанная величина равна $31 \cdot 10^{-4}$ ммоль/м², а для ПТК-Fe $13.7 \cdot 10^{-4}$ ммоль/м². В случае образцов, модифицированных железом в нашей работе, величина эффективной сорбции

составляет $74.3 \cdot 10^{-4}$ ммоль/м². Константа скорости фоторазложения метиленового голубого для ПТК составляет $3.82 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, а для ПТК-Fe $3.5 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, в нашем случае реакция протекает быстрее и константа скорости равна $6.82 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Данные значения могут объяснять большей кристалличностью образцов.

Также в работе описаны протонированные формы полититаната калия, представляющие из себя смесь TiO₂ (рутил) и H₂Ti₂O₅·5H₂O (содержащий от 10.7 % до 14.2% различных типов воды). При этом константа скорости фоторазложения для данных составов находится в диапазоне $2.4\text{--}7.54 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, а сорбционная емкость $0.15\text{--}9.5 \cdot 10^{-4}$ ммоль/л

4.2 Материалы в системе K₂O – TiO₂ – Fe₂O₃

Для определения фазового состава получаемых образцов при варьировании количества калия, в работе были синтезированы титанаты с общей формулой K₂O n(Me_{0.1}Ti_{0.9})O_{1.95n}, где n = 1 – 6 с шагом в единицу, а Me = Al, Fe. В результате был получен ряд образцов, фазовый состав которых определяли непосредственно сразу после сжигания цитратно-нитратной композиции при 650 °C, а затем уже после прессования и отжига при температурах 800 °C (для составов n = 1 и 2) и 1000 °C для остальных составов.

Так, в системе с замещением титана железом наблюдается формирование как однофазных составов со структурой лепидокрокита и голландита, так и их смесь с фазой гексатитаната калия. В Таблица 12 приведены данные по фазовому составу и расчетные данные по параметрам элементарной ячейки в фазах полученных образцов.

При первичном обжиге кристаллизуется фаза со слоистой структурой лепидокрокита, при уменьшении количества калия (n = 5, 6) образуется фаза с туннельной структурой типа голландита.

Таблица 12 – Фазообразование и параметры элементарных ячеек синтезированных составов в системе $K_2O - TiO_2 - Fe_2O_3$.

Состав	Состав шихты	Условия термообработки	Фазовый состав и соотношение вес. %	ПЭЯ, Å	Рассчитанный состав
1	$K_2Fe_{0.1}Ti_{0.9}O_{2.95}$	650 °C – 1 ч.	Леп.*		
		800 °C – 5 ч.	Леп.	a=3.811(1) b=15.651(8) c=2.978(1) V=177.62(1)	$K_{1.2}Fe_{0.8}Ti_{3.2}O_{6.2}$ ($R_I^{**} = 0.055$)
2	$K_2Fe_{0.2}Ti_{1.8}O_{4.9}$	650 °C – 1 ч.	Леп.		
		800 °C – 5 ч.	Леп.	a=3.812(1) b=15.655(8) c=2.980(1) V=177.83(1)	$K_{1.8}Fe_{1.4}Ti_{2.6}O_6$ ($R_I = 0.076$)
3	$K_2Fe_{0.3}Ti_{2.7}O_{6.85}$	650 °C – 1 ч.	Леп.		
		1000 °C – 5 ч.	Леп. (≈33)	a=3.806(1) b=15.635(6) c=2.974(1) V=176.973(8)	$K_{2.8}Fe_{0.2}Ti_{3.8}O_8$ ($R_I = 0.068$)
			ПТК* (≈67)	a=15.540(4) b=3.8005 (5) c=11.992(2) β=95.16(1)° V=705.43(1)	$K_3Ti_8O_{17}$ ($R_I = 0.068$)
4	$K_2Fe_{0.4}Ti_{3.6}O_{8.8}$	650 °C – 1 ч.	Леп.		
		1000 °C – 5 ч.	Гол.* (≈41)	a=b=10.110(1) c=2.9743(4) V=304.039(5)	$K_2Fe_{0.2}Ti_{0.8}O_{16}$ ($R_I = 0.061$)
			ПТК (≈59)	a=15.563(4) b=3.8036(5) c=11.994(2) β=95.18(1)° V=707.16(1)	$K_3Ti_8O_{17}$ ($R_I = 0.061$)
5	$K_2Fe_{0.5}Ti_{4.5}O_{10.75}$	650 °C – 1 ч.	Леп. + Гол.		
		1000 °C – 5 ч.	Гол. (≈67)	a=b=10.1202(6) c=2.9761(2) V=304.819(8)	$K_{2.08}Fe_{0.32}Ti_{6.78}O_{16}$ ($R_I = 0.062$)
			ПТК (≈33)	a=15.576(4) b=3.8035(6) c=12.003(2) β=95.21(1)° V=708.19(2)	$K_3Ti_8O_{17}$ ($R_I = 0.062$)
6	$K_2Fe_{0.6}Ti_{5.4}O_{12.7}$	650 °C – 1 ч.	Гол.		
		1000 °C – 5 ч.	Гол.	a=b=10.1290(6) c=2.9723(4) V=304.96(1)	$K_{1.84}Fe_{0.16}Ti_{7.84}O_{16}$ ($R_I = 0.065$)

* Леп. – лепидокрокит (Stc21), ПТК – полтитанат калия (C2/m), Гол. – голландит (I4/m)

$$R_I^{**} = \sum |I_{obs} - I_{calc}| / \sum I_{obs}$$

При дальнейшей термообработке фаза лепидокрокита сохраняется только в образцах с большим исходным содержанием калия ($n = 1, 2$), а фаза со структурой голландита в чистом виде остается лишь в составе с наименьшим количеством калия ($n = 6$). В промежуточных составах формируются двухфазные образцы из вышеуказанных фаз и полтитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$.

Для данных образцов было измерено сопротивление и построена температурная зависимость электропроводности в интервале температур 150 – 700 °С.

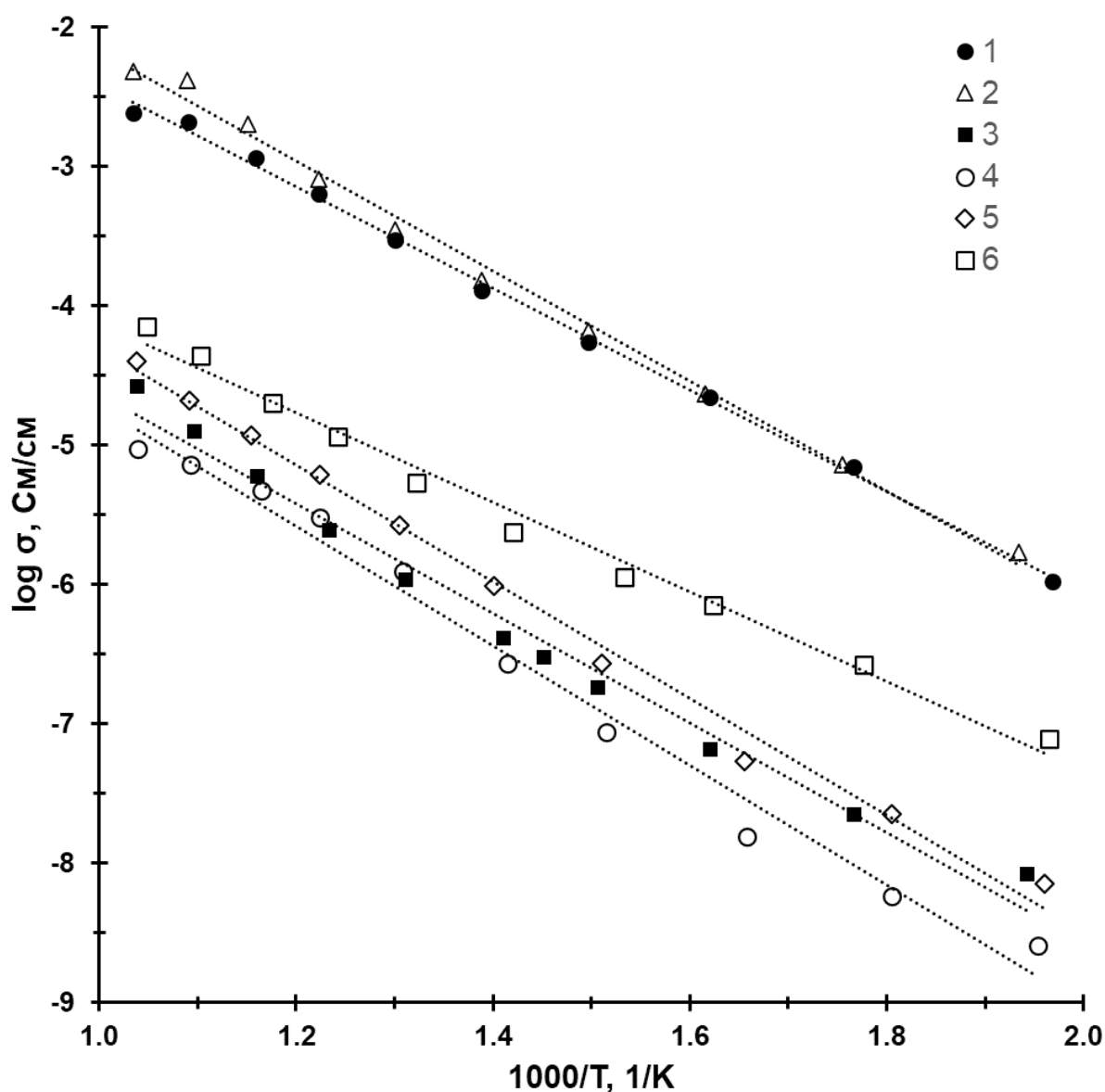


Рисунок 36 - Температурная зависимость проводимости синтезированных составов в системе $K_2O - TiO_2 - Fe_2O_3$ [167].

Удельная проводимость исследованных образцов и линейная аппроксимация зависимостей в системе $K_2O - TiO_2 - Fe_2O_3$ представлена на Рисунок 36. Во всем исследуемом интервале температур значения проводимости линейно увеличиваются. Следует отметить, что составы № 1 и 2, фазовый состав которых соответствует структуре лепидокрокита, проявляют на два порядка большие значения электропроводности ($\sigma_{700\text{ }^{\circ}C} = 2.42 \cdot 10^{-3}$ и $4.74 \cdot 10^{-3}$ См/см соответственно). Это, вероятно, вызвано наличием вакансий в позициях ионов калия и кислорода в кристаллической структуре, что может способствовать увеличению как K-ионной, так и появлению кислородной проводимости. Присутствие таких вакансий косвенно подтверждено расчетом заселенности позиций по методу Ритвельда. Полученные нами данным методом результаты имеют низкое значение Бреговского фактора (R_I) (таблица 12).

В образцах $n = 3 - 5$, которые представляют собой многофазную керамику, электропроводность значительно ниже, чем в однофазных. Это может быть обусловлено высоким межзерненным сопротивлением между формирующимися титанатами. В образцах № 4 и 5 по мере увеличения содержания голландитовой фазы проводимость повышается. Результаты, полученные для образца 6, представляющего собой однофазную голландитовую керамику, показывают уровень проводимости близкий со значениями, указанными в литературе [30].

На основании полученных данных была рассчитана энергия активации проводимости для каждого из образцов. Итоговые данные представлены в Таблица

.

Таблица 13 – Энергия активации синтезированных составов в системе $K_2O - TiO_2 - Fe_2O_3$ в эВ.

№ состава	1	2	3	4	5	6
$E_{ак}$	0.463	0.415	1.002	0.848	0.763	0.732

Для некоторых образцов керамики в исследуемой системе ($n = 1, 2, 3, 6$) были измерены годографы импеданса и построены эквивалентные схемы (Рисунок 37). Номиналы электронных компонентов, использованных для моделирования представлены в Таблица 14.

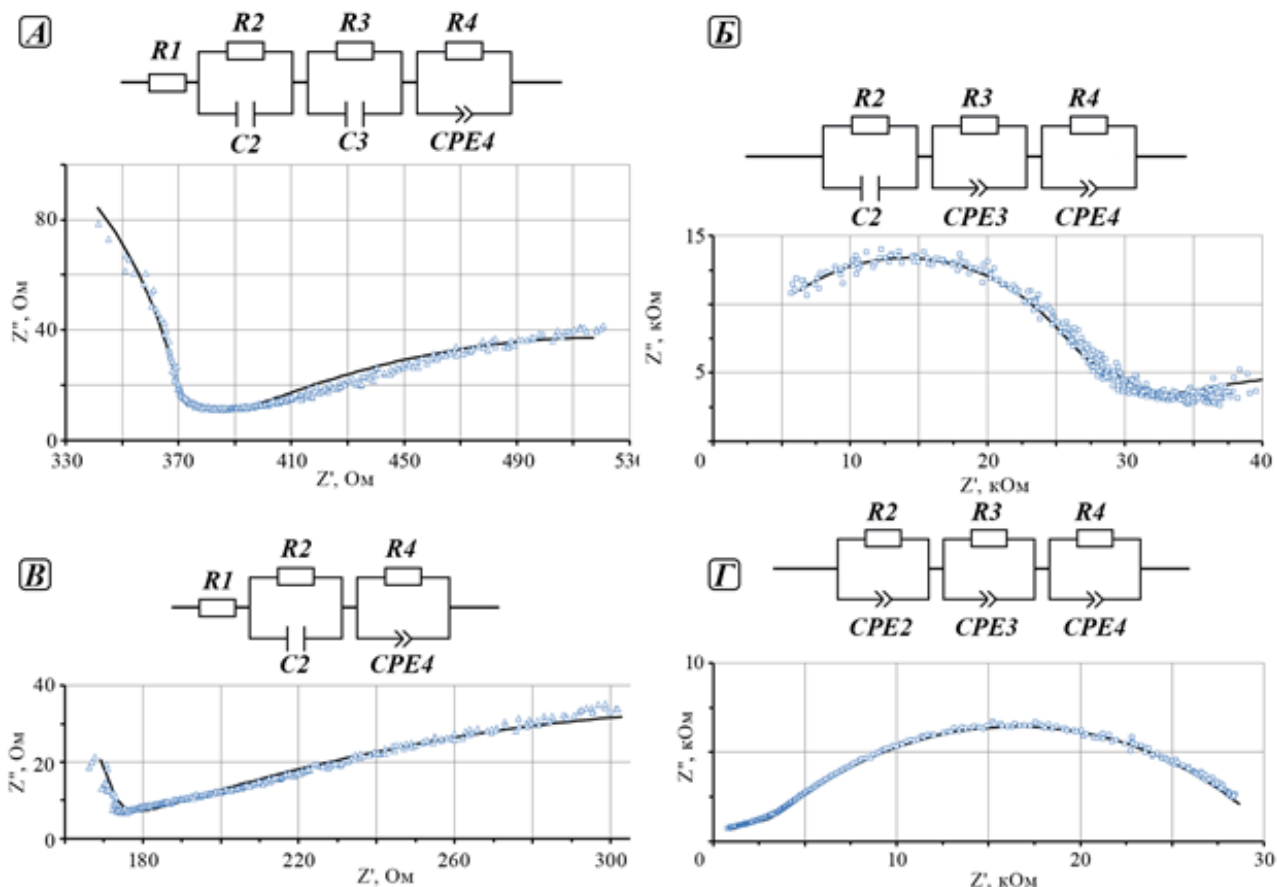


Рисунок 37 - Годографы импеданса (точки) и результат моделирования (сплошные линии) по указанным эквивалентным схемам для составов: при $n = 1$ (а), 3 (б), 2 (в), 6 (г) при температуре 700 °C [167].

Таблица 14 – Номиналы элементов эквивалентных схем для составов $n = 1, 2, 3$ и 6

Состав	R1, Ом	R2, Ом	C/CPE2, 10^{-12} Ф	n	R3, Ом	C/CPE3, 10^{-9} Ф	n	R4, кОм	CPE4, 10^{-6} Ф	n
1(А)	81	283	90	1	7.5	400	1	0.3	1500	0.31
2(Б)	10	152	60	1	-	-	-	0.37	2300	0.23

3(В)	-	$25 \cdot 10^3$	6	1	$3.1 \cdot 10^3$	0.9	0.98	30	2	0.38
6(Г)	-	900	30	0.9	$1.4 \cdot 10^3$	10	0.8	28.5	0.9	0.54

Как видно из представленных результатов общее сопротивление образцов 1 и 2 можно охарактеризовать как последовательно соединенные R1 и две или три RC-цепочки. В данном случае R1 соответствует объемному сопротивлению зерен образца, и определяется по сдвигу полуокружности вдоль оси Z' , и находится выше измеряемого частотного диапазона. RC-цепочки в высокочастотной области (R2, C2) и в области средних частот (R3, C3) по данным статьи [168] соответствуют объемному (для состава 1) и зернограничному сопротивлению. Низкочастотная искаженная полуокружность, описываемая элементами R4, CPE4 может быть отнесена к диффузионным процессам на границе между образцом и электродом.

Годографы импеданса полученные для составов 3 и 6 могут быть разложены на три R, C/CPE цепочки. При этом наиболее значительный вклад в общее сопротивление образца 3 оказывает объемное сопротивление зерен (R2, C2), тогда как полуокружности, соответствующие зернограничному вкладу (R3, C/CPE3) и электродному процессу (R4, CPE4), описываются емкостными элементами одного порядка. Параметр n искажения окружности в низкочастотной области для составов 1, 2 и 3 имеет значение ниже 0.5, что подтверждает наличие диффузионного процесса через электроды и может быть связано с наличием кислородной проводимости.

4.3 Материалы в системе $K_2O - TiO_2 - Al_2O_3$

Дифрактограммы синтезированных составов $K_2O \cdot n(Al_{0.1}Ti_{0.9})O_{1.95n}$, где $n = 1 - 6$ с шагом в единицу, а также однофазного состава со структурой типа голландита (№ 7) приведены на Рисунок 38. Сведенные данные по результатам РФА представлены в Таблица , также в графе «Фазовый состав» указаны расчетные значения количественного фазового состава, выполненного в программе PANalytical X'Pert HighScorePlus при съемке без эталона.

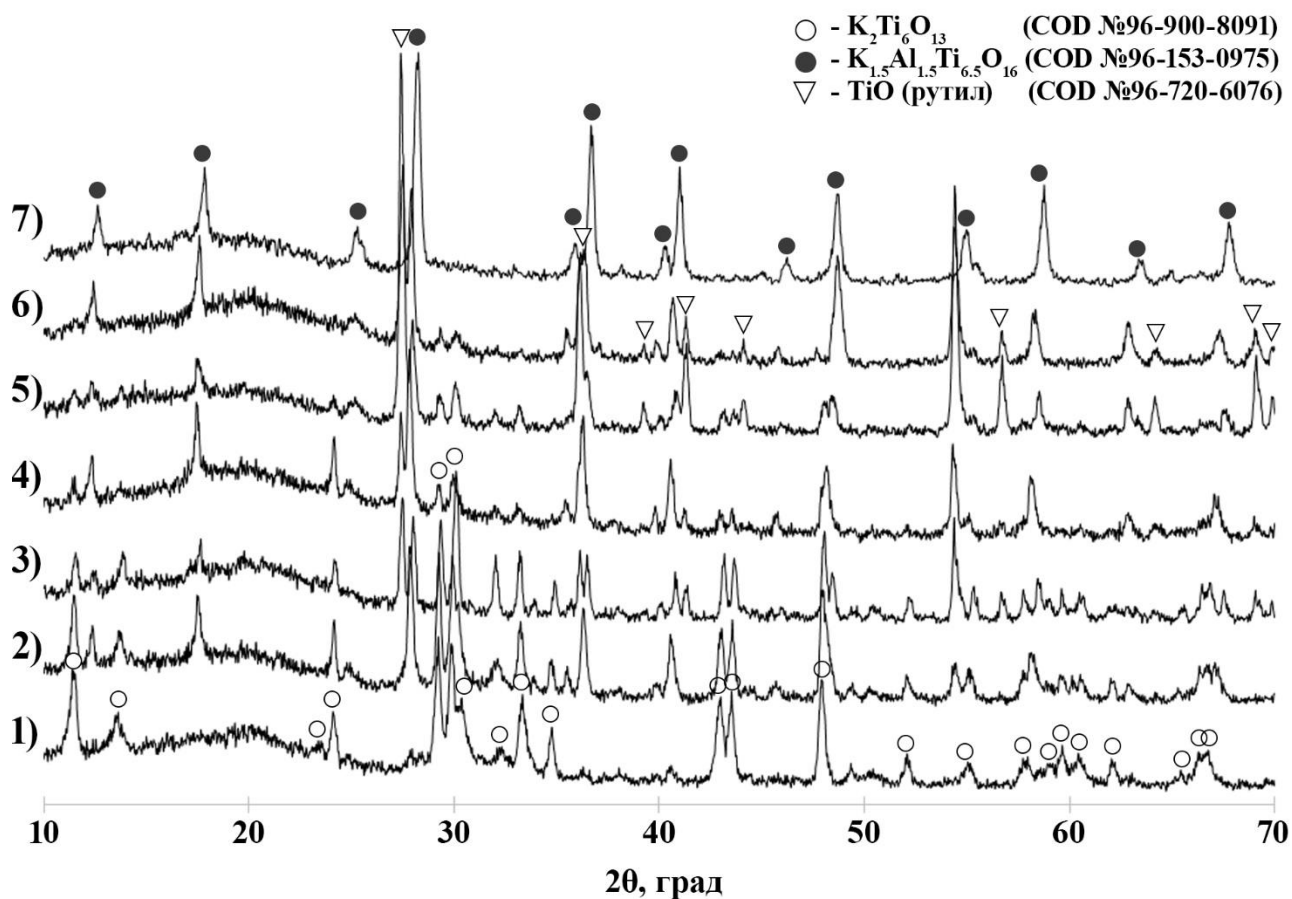


Рисунок 38 - Данные рентгенофазового анализа образцов керамики, после термообработки при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов [169].

РФА синтезированных образцов керамики показал наличие гомогенных образцов (состав 1 и 7) или смесь двух либо трех кристаллических фаз: $K_2Ti_6O_{13}$, голландита $K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$. При большом содержании оксида титана $n = 5$ и 6, на

диффрактограммах проявляются несколько рефлексов оксида титана в форме рутила, что хорошо согласуется с данными работы [170], в которой была рассмотрена аналогичная часть системы $K_2O - Al_2O_3 - TiO_2$, но составы были получены методом твердофазного синтеза.

Таблица 15 – Данные о фазовом составе синтезированных образцов в системе $K_2O - TiO_2 - Al_2O_3$

№ состава	Состав по шихте	Фазовый состав по РФА, мас. %		
		$K_2Ti_6O_{13}$	$K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$	TiO_2 (рутил)
1	$K_2Al_{0.05}Ti_{0.95}O_{2.975}$	100	-	-
2	$K_2Al_{0.1}Ti_{1.9}O_{4.95}$	64	36	-
3	$K_2Al_{0.15}Ti_{2.85}O_{6.925}$	55	25.5	19.5
4	$K_2Al_{0.2}Ti_{3.8}O_{8.9}$	16	70.5	13.5
5	$K_2Al_{0.25}Ti_{4.75}O_{10.875}$	12	37	61
6	$K_2Al_{0.3}Ti_{5.7}O_{12.85}$	-	55	45
7	$K_2Al_2Ti_6O_{16}$	-	100	-

Данные по проводимости полученных образцов керамики представлены на Рисунок 39. При линейной аппроксимации значений видно, наличие двух линейных участков в интервалах 250 – 450 °С и 450 – 750 °С. Согласно литературным данным данный эффект при температуре ≈ 450 °С может проявляться из-за внутренних дефектов в кислородных позициях структуры титанатов калия, что отражается на общей величине проводимости, повышая ее, при этом также изменяется энергия активации [76, 171].

Установлено, что однофазный образец на основе гексатитаната калия демонстрирует наиболее высокий уровень электропроводности, а однофазная

голландитовая керамика – наименьший. В ряду составов от $K_2Ti_6O_{13}$ до $K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ происходит последовательное уменьшение электропроводности.

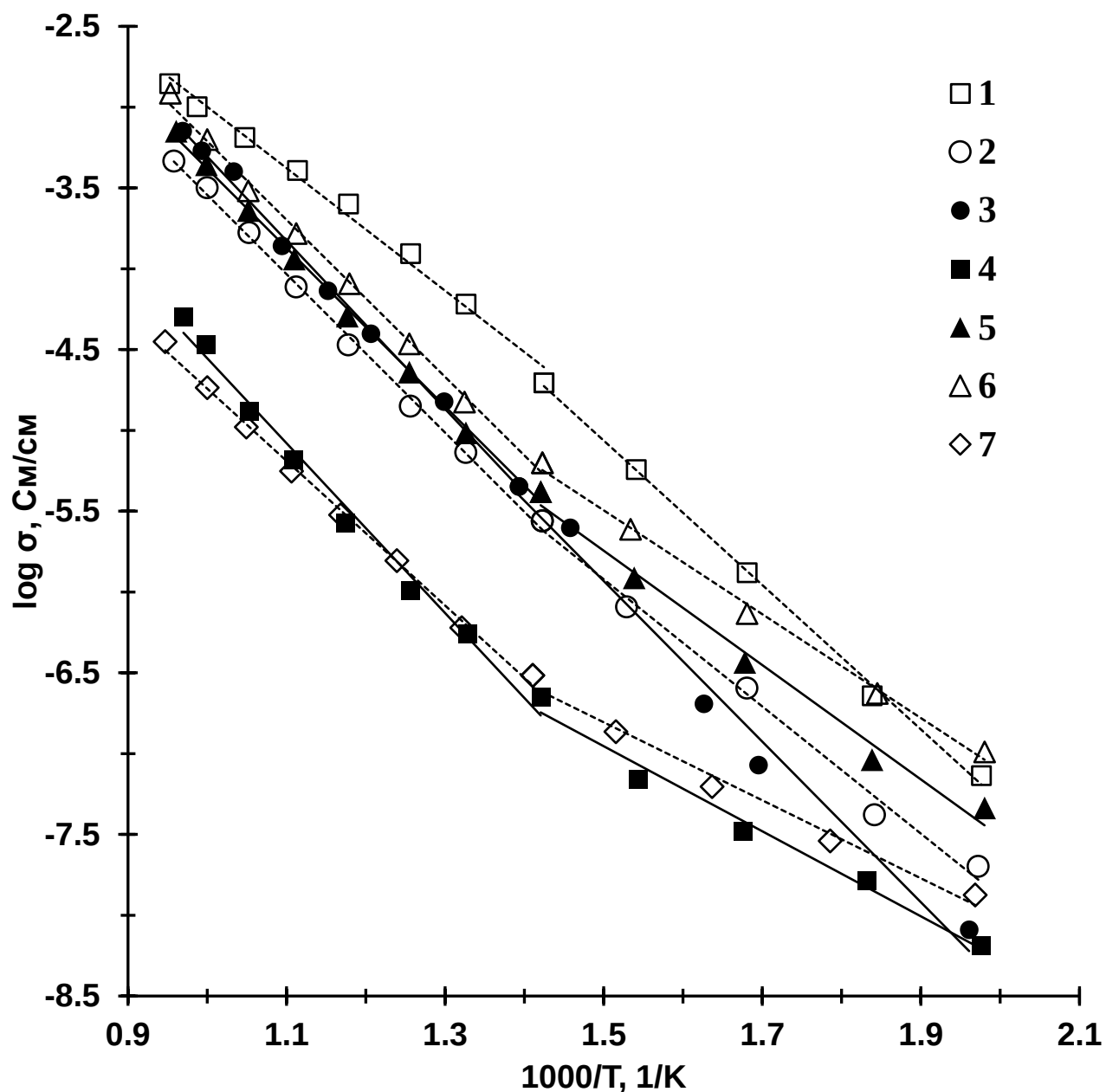


Рисунок 39 - Температурная зависимость проводимости синтезированных составов в системе $K_2O - TiO_2 - Al_2O_3$ [169].

Для линейных участков полученных зависимостей, воспользовавшись уравнением Аррениуса (уравнение 7.3) была рассчитана энергия активации на каждом из участков. Итоговые данные представлены в Таблица 16.

Таблица 16 – Энергия активации исследуемых составов в системе $K_2O - TiO_2 - Al_2O_3$ в температурных интервалах до 450 °C и после.

№ состава	1	2	3	4	5	6	7
$E_{ак}$ 250-450°C, эВ	0.874	0.771	0.958	0.516	0.488	0.408	0.466
$E_{ак}$ 450-750°C, эВ	0.750	0.951	1.069	1.078	1.057	1.039	0.885

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы образцы наночастиц полтитанатов 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 значительной 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 $k = 2.33\text{--}6.82 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ 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 $4.75 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ при температуре 700 °С), что допускает их применение в качестве твердых электролитов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

Ат. % - атомные проценты,

ИК – инфракрасный,

МРСА – микрорентгеноспектральный анализ,

МГ – метиленовый голубой,

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия,

ПТК – полтитанаты калия,

РФА – рентгенофазовый анализ,

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия,

УФ – ультрафиолетовый

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanchez, C. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials / C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, et. al. // Comptes Rendus Chimie. – 2010. – Vol. 13 (1-2). – P. 3-39.
2. Sanchez-Monjaras, T. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratios / T. Sanchez-Monjaras, A. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Vol. 9 (91). – P. 3058-3065.
3. Li, H. Hydrothermally synthesized titanate nanomaterials for the removal of heavy metals and radionuclides from water: A review / H. Li, Y. Huang, J. Liu, H. Duan // Chemosphere. – 2021. – Vol. 282. – P. 131046.
4. Ermolenko, A. Wastewater treatment from lead and strontium by potassium polytitanates: Kinetic analysis and adsorption mechanism / A. Ermolenko, A. Shevelev, M. Vikulova, et. al. // Processes. – 2020. – Vol. 8 (2). – P. 217.
5. Guan, W. Removal of strontium (II) ions by potassium tetratitanate whisker and sodium trititanate whisker from aqueous solution: Equilibrium, kinetics and thermodynamics / W. Guan, J. Pan, H. Ou, et. al // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 167 (1). – P. 215-222.
6. Uematsu, E. Tubular titanates: Alkali-metal ion-exchange features and carbon dioxide adsorption at room temperature / E. Uematsu, A. Itadani, H. Hashimoto, et. al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2019. – Vol. 58 (13). – P. 5168-5174.
7. Wang, Q. Formation and structural characterization of potassium titanates and the potassium ion exchange property / Q. Wang, Z. Guo, J.S. Chung // Materials Research Bulletin. – 2009. – Vol. 44 (10). – P. 1973-1977.

8. Zhang, W. Effective removal of ammonium nitrogen using titanate adsorbent: Capacity evaluation focusing on cation exchange / W. Zhang, Z. Wang, Y. Liu, et. al. // Science of The Total Environment. – 2021. – Vol. 771 – P. 144800.
9. Chavez Jara, D. Synergistic effects of the ingredients of brake friction materials on friction and wear: A case study on phenolic resin and potassium titanate / D. Chavez Jara, H. Jang // Wear. – 2019. – Vol. 430-431. – P. 222-232.
10. Mahale, V. Influence of nano-potassium titanate particles on the performance of NAO brake-pads / V. Mahale, J. Bijwe, S. Sinha // Wear. – 2017. – Vol. 376-377 – P. 727-737.
11. Ji, Z. The effect of crystallinity of potassium titanate whisker on the tribological behavior of NAO friction materials / Z. Ji, H. Jin, W. Luo, et. al // Tribology International. – 2017. – Vol. 107. – P. 213-220.
12. Akbal, F. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: Effect of operational parameters / F. Akbal // Environmental Progress. – 2005. – Vol. 24 (3). – P. 317-322.
13. Augugliaro, V. Comparison of different photocatalytic systems for acetonitrile degradation in gas–solid regime / V. Augugliaro, S. Coluccia, E. Garcia-Lopez, et. al. // Topics in Catalysis. – 2005. – Vol. 35 (3-4). – P. 237-244.
14. Li, Q. Facile ion-exchanged synthesis of Sn^{2+} incorporated potassium titanate nanoribbons and their visible-light-responded photocatalytic activity / Q. Li, T. Kako, J. Ye // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36 (8). – P. 4716-4723.
15. Kim, T.W. Improved photocatalytic activity and adsorption ability of mesoporous potassium-intercalated layered titanate / T.W. Kim, I.Y. Kim, J.H. Im, et. al. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2009. – Vol. 205 (2-3). – P. 173-178.
16. Takaya, S. Fabrication of the photocatalyst thin films of nano-structured potassium titanate by molten salt treatment and its photocatalytic activity / S. Takaya, Y.

Lu, S. Guan, et. al. // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 275. – P. 260-263.

17. Nguyen, C.H. Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption–photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse / C.H. Nguyen, R.S. Juang // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – Vol. 76 – P. 296-309.

18. Cao C. Electrical Properties of Hollandite-Type $\text{Ba}_{1.33}\text{Ga}_{2.67}\text{Ti}_{5.33}\text{O}_{16}$, $\text{K}_{1.33}\text{Ga}_{1.33}\text{Ti}_{6.67}\text{O}_{16}$, and $\text{K}_{1.54}\text{Mg}_{0.77}\text{Ti}_{7.23}\text{O}_{16}$ / C. Cao, K. Singh, W. Hay Kan, et. al. // Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 8 (58). – P. 4782-4791.

19. Jin, J. Synthesis and enhanced gas sensing properties of iron titanate and copper titanate nanomaterials / Jin J., Zhang Y., Li G., et. al. // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 249. – P. 123016.

20. Fedorov, F.S. Potassium polytitanate gas-sensor study by impedance spectroscopy / F.S. Fedorov, A.S. Varezchnikov, I. Kiselev, et. al. // Analytica Chimica Acta. – 2015. – Vol. 897. – P. 81-86.

21. Kukovecz, A. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires / A. Kukovecz, K. Kordas, J. Kiss, Z. Konya // Surface Science Reports. – 2016. – Vol. 71 (3). – P. 473-546.

22. Umek, P. Local coordination and valence states of cobalt in sodium titanate nanoribbons / P. Umek, C. Bittencourt, A. Gloter, et. al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116 (20). – P. 11357-11363.

23. Diaz-Guerra, C. Synthesis and cathodoluminescence of undoped and Cr^{3+} -doped sodium titanate nanotubes and nanoribbons / C. Diaz-Guerra, P. Umek, A. Gloter, J. Piqueras // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114 (18). – P. 8192-8198.

24. Sun, X. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes / X. Sun, Y. Li // Chemistry A European Journal. – 2003. – Vol. 9 (10). – P. 2229-2238.

25. Zhao, X. A new type of cobalt-deposited titanate nanotubes for enhanced photocatalytic degradation of phenanthrene / X. Zhao, Z. Cai, T. Wang, et. al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – Vol. 187. – P. 134-143.
26. Chen, X. Doped Semiconductor nanomaterials / X. Chen, Y. Lou, S. Dayal, et. al. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – Vol. 5 (9). – P. 1408-1420.
27. Wang, J. Electronic and optical properties of Zn-S, Ag-C, Ag-N and Ag-S co-doped $K_2Ti_6O_{13}$ with different doping concentrations / J. Wang, Y. Zhang, L. Tian, et. al. // *Optik*. – 2020. – Vol. 223. – P. 165547.
28. Khan, A. Visible-light induced simultaneous oxidation of methyl orange and reduction of Cr(VI) with Fe(III)-grafted $K_2Ti_6O_{13}$ photocatalyst / A. Khan, U. Alam, D. Ali, M. Muneer // *ChemistrySelect*. – 2018. – Vol. 3 (27). – P. 7906-7912.
29. Watanabe, M. The Effects of Cation Substitution on the Hollandite-Type Structure / M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kanazawa, K. Tsukimura // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1987. – Vol. 66. – P. 56-63.
30. Reddy, M.V. Evaluation of undoped and M-doped TiO_2 , where M = Sn, Fe, Ni, Nb, Zr, V, and Mn, for lithium-ion battery applications prepared by the molten-salt method / M.V. Reddy, N. Sharma, S. Adams, et. al. // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5 (37). – P. 29535-29544.
31. Berry, K.L. Potassium tetra- and hexatitanates / K.L. Berry, V.D. Aftandilian, W.W. Gilbert, et. al. // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1960. – Vol. 14 (3-4). – P. 231-234.
32. Генкина, Е.А. Синтез и структура нового соединения голландитового ряда / Е.А. Генкина, Б.А. Максимов, Л.Н. Демьянец, О.А. Лазаревская // *Кристаллография*. – 1993. – Т. 38 (6). – С. 66-70.
33. Groult, D. Nouveaux oxydes a structure en fauillets: Les titanates de potassium non-stoechiometriques $K_x(M_yTi_{2-y})O_4$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1980. – Vol. 32. – P. 289-296.

34. Reid, A.F. A new class of compound $M_x^+A_x^{3+}Ti_{2-x}O_4$ ($0.60 \sim x \sim 0.80$) typified by $Rb_xMn_xTi_{2-x}O_4$ // *Acta Crystallographica Section B*. – 1968. – Vol. 24. – P. 1228-1233.
35. Sasaki, T. Preparation and acid-base properties of a protonated titanate with the lepidocrocite-like layer structure / T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, et. al. // *Chemistry of Materials*. – 1995. – Vol. 7 (5). – P. 1001-1007.
36. Gier T.E., Salzberg P.L., Del W., Young H.S. An inorganic flexible fibrous material consisting of the asbestos-like form of an alkali metal titanate and its preparation. – US2833620A. – May 06. – 1958.
37. Berry K.L. Process for preparing fibrous and waterinsoluble alkali metal titanates and new fibrous crystalline alkali metal tetratitanates obtained thereby. – US2841470A. – Jul. 01. – 1958.
38. Fujiki, Y. Flux Growth of Potassium Titanate Fibers / Y. Fujiki, F. Izumi // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1977. – Vol. 85 (980). – P. 155-162.
39. Gullledge, H. Fibrous potassium titanate—a new high temperature insulating material / H. Gullledge // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1960. – Vol. 52 (2). – P. 117-118.
40. Cid-dresdner, H.C. The crystal structure of potassium hexatitanate $K_2Ti_6O_{13}$ / H.C. Cid-dresdner, M.J. Buerger // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1962. – Vol. 117 (5). – P. 411-430.
41. Shimizu, T. Crystallographic study of potassium hexa-titanate / T. Shimizu, T. Morita, H. Yanagida, K. Hashimoto // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1977. – Vol. 85 (980). – P. 189-193.
42. Zhang, H. Microstructure and physicochemical properties of ambient-dried SiO_2 aerogels with $K_2Ti_6O_{13}$ whisker additive / H. Zhang, X. He, F. He // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 472 (1-2). – P. 194-197.
43. Reis P.G. Aqueous compositions of alkali metal titanate fibers and polyvinyl alcohol. – US3249568A. – May. 03. – 1966.

44. Leoutsacos L.G., Gullledge H.C., Gunter T. Thermally stable fibrous alkali metal titanates. – US3380847A. – Apr. 30. – 1968.
45. Muendel C.H. Insulating compositions of fibrous alkali metal titanates and carboxymethyl cellulose. – US3514403A. – May. 26. – 1970.
46. Kuwahata T., Fuke N., Fukuhara T., Suzuki Y. Diaphragm for loudspeakers. – US4471084. – Sep. 11. – 1984.
47. Mallick, P.K. The reinforcement of epoxy resins with potassium titanate whiskers / P.K. Mallick, L.J. Broutman // Polymer Engineering and Science. – 1974. – Vol. 14 (9). – P. 656-659.
48. Iwasyk J.M., Doherty F.W. Reinforced elastomer foam compositions. – US3530079A. – Sep. 22. – 1970.
49. Hollingsworth, B.L. New fibre-filled thermoplastics Part 2-Reinforcement by high modulus fibres / B.L. Hollingsworth, D. Sims // Composites. – 1969. – Vol. 1 (2). – P. 80-86.
50. Brill H.C., Steele E.R. Color stabilized paper containing fluorescent dye and titanate. – US3258392A. – Jun. 28. – 1966.
51. Gullledge H.C. Clustered acicular pigments. – US3625726A. – Dec. 07. – 1971.
52. Brixner L.H., Patten S.H. Alkali metal titanate reflective underlayer. – US3895157A. – Jul. 15. – 1975.
53. Chen, M. Synthesis of potassium magnesium titanate whiskers with high near-infrared reflectivity by the flux method / M. Chen, Z. Wang, H. Liu, et. al. // Materials Letters. – 2017. – Vol. 202. – P. 59-61.
54. Wang, Z. Hollow tubular potassium magnesium titanate with high thermal stability / Z. Wang, M. Chen, H. Liu, et. al. // Materials Letters. – 2018. – Vol. 218. – P. 245-248.

55. Arrance F.C., Graves W.H. Battery separator and battery. – US3364077A. – Jan. 16. – 1968.
56. Berger C., Arrance F.C. Battery including inorganic fibrous material. – US3476601A. – Nov. 04. – 1969.
57. Lee, H.K. The characteristics of synthesized potassium hexatitanate and the manufacturing process of the matrix / H.K. Lee, J.P. Shim, M.J. Shim, et. al. // Materials Chemistry and Physics. – 1996. – Vol. 45 (3). – P. 243-247.
58. Yao, Y.F.Y. Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina / Y.F.Y. Yao, J.T. Kummer // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1967. – Vol. 29 (9). – P. 2453-2466.
59. Kummer J.T., Weber N. Secondary battery employing molten alkali metal reactant. – US3404035A. – Oct. 01. – 1968.
60. Kummer J.T., Weber N. Fuel cell. – US3475223A. – Oct. 28. – 1969.
61. Goodenough, J.B. Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures / J.B. Goodenough, H.Y.P. Hong, J.A. Kafalas // Materials Research Bulletin. – 1976. – Vol. 11 (2). – P. 203-220.
62. Whittingham, M.S. Mechanism of fast ion transport in solids / M.S. Whittingham // Electrochimica Acta. – 1975. – Vol. 20 (8) – P. 575-583.
63. Mitsuhashi, T. Thermochemistry of alkali-metal titanates / T. Mitsuhashi, Y. Fujiki // Thermochemica Acta. – 1985. – Vol. 88 (1). – P. 177-184.
64. Kikkawa, S. Ionic conductivities of Na₂Ti₃O₇, K₂Ti₄O₉ and their related materials / S. Kikkawa, F. Yasuda, M. Koizumi // Materials Research Bulletin. – 1985. – Vol. 20 (10). – P. 1221-1227.
65. Endo, T. Crystal growth of potassium titanates in the system K₂O - Fe₂O₃ - TiO₂ / T. Endo, H. Nagayama, T. Sato, M. Shimada // Journal of Crystal Growth. – 1986. – Vol. 78. – P. 423-430.

66. Pal, S. Electrical studies in some alkali titanates / S. Pal, S.D. Pandey, P. Chand // Solid State Communications. – 1989. – Vol. 69 (12). – P. 1203-1206.
67. Dawar, R. Electrical studies on ceramic samples of $\text{Rb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{Rb}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ and RbKTi_4O_9 / R. Dawar, S. Pal, S.D. Pandey // Bulletin of Materials Science. – Vol. 11 (4). – P. 303-306.
68. Pal, S. Electrical conductivity and EPR investigations in iron doped polycrystalline $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ / S. Pal, R.P. Tandon, S.D. Pandey // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1991. – Vol. 52 (9). – P. 1101-1107.
69. Fujishima, A. electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // Nature. – 1972. – Vol. 238. – P. 37-38.
70. Watts, J.A. $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, a new alkali titanate bronze / J.A. Watts // Journal of Solid State Chemistry. – 1970. – Vol. 1 (3-4). – P. 319-325.
71. Andersson, S. The crystal structure of $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ / S. Andersson, A.D. Wadsley // Acta Chemica Scandinavica. – 1961. – Vol. 15. – P. 663-669.
72. Andersson, S. The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ / S. Andersson, A.D. Wadsley // Acta Crystallographica. – 1961. – Vol. 14. – P. 1245-1249.
73. Andersson, S. The structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and the alkali metal titanates / S. Andersson, A.D. Wadsley // Acta Crystallographica. – 1962. – Vol. 15. – P. 194-201.
74. Evaluation of potassium titanate as a component of alkaline fuel cell matrices: Technical Note: D-8341 / NASA Lewis Research Center Cleveland, OH, United States, Washington D.C.; Post R.E. – 1976.
75. Renaud, R. Separator materials for use in alkaline water electrolyzers / R. Renaud, R.L. LeRoy // International Journal of Hydrogen Energy. – 1982. – Vol. 7 (2). – P. 155-166.
76. Gorshkov, N.V. Temperature-dependence of electrical properties for the ceramic composites based on potassium polytitanates of different chemical composition

/ Gorshkov N.V., Goffman V.G., Vikulova M.A., et. al. // Journal of Electroceramics. – 2018. – Vol. 40. – P. 306-315.

77. Gorokhovsky, A.V. Synthesis and electrophysical properties of ceramic nanocomposites based on potassium polytitanate modified by chromium compounds / A.V. Gorokhovsky, E.V. Tretyachenko, D.S. Kovaleva, M.A. Vikulova // Glass and Ceramics. – 2016. – Vol. 73. – P. 206-209.

78. Гоффман, В.Г. Импендансная спектроскопия полимерного композита на основе базового полититаната калия / В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский, Н.В. Горшков, и др. // Электрохимическая энергетика. – 2014. – Т. 14 (3). – С. 141-148.

79. Телегина, О.С. Изучение электрохимических и электрофизических свойств полититанатов калия, интеркалированного AgI, методом импендансной спектроскопии / О.С. Телегина, В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский, и др. // Электрохимическая энергетика. – 2013. – Т. 13 (2). – С. 64-69.

80. Ковнев, А.В. Импендансная спектроскопия полититаната калия, модифицированного солями кобальта / А.В. Ковнев, В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский, и др. // Электрохимическая энергетика. – 2014. – Т. 14 (3). – С. 149-157.

81. Гоффман, В.Г. Импендансная спектроскопия полититаната калия модифицированного, сульфатом кобальта (II). Область высоких температур / В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский, М.Е. Компан, и др. // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15 (2). – С. 64-70.

82. Гоффман, В.Г. Проводимость и диэлектрическая проницаемость полититаната калия, модифицированного сульфатом железа (III) / В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский, Е.В. Третьяченко, и др. // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15 (2). – С. 99-103.

83. Телегина, О.С. Характер проводимости в аморфном полититанате калия / О.С. Телегина, В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский, и др. // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15 (1). – С. 23-28.

84. Sillars, R.W. The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes / R.W. Sillars // Journal of the Institution of Electrical Engineers. – 1937. – Vol. 80 (484). – P. 378-394.
85. Plumley, A.L. Replacement of potassium ions in solid potassium hexatitanate by sodium ions from a chloride flux / A.L. Plumley, W.C. Orr // Journal of the American Chemical Society. – 1961. – Vol. 83 (6). – P. 1289-1219.
86. Dion, M. The tetratitanates $M_2Ti_4O_9$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag$) / M. Dion, Y. Piffard, M. Tournoux // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1978. – Vol. 40 (5). – P. 917-918.
87. Marchand, R. $TiO_2(B)$ a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate $K_2Ti_8O_{17}$ / R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux // Materials Research Bulletin. – Vol. 15 (8). – P. 1129-1133.
88. Rebbah, H. Les oxydes $ATiMO_5$: Echangeurs cationiques / H. Rebbah, G. Desgardin, B. Raveau // Materials Research Bulletin. – 1979. – Vol. 14 (9). – P. 1125-1131.
89. Izawa, H. Ion exchange and dehydration of layered [sodium and potassium] titanates, $Na_2Ti_3O_7$ and $K_2Ti_4O_9$ / H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi // The Journal of Physical Chemistry. – 1982. – Vol. 86 (25). – P. 5023-5026.
90. Sasaki, T. Layered hydrous titanium dioxide: potassium ion exchange and structural characterization / T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu, Y. Fujiki // Inorganic Chemistry. – 1985. – Vol. 24 (14). – P. 2265-2271.
91. Sasaki, T. Na^+/H^+ Ion-exchange process on layered hydrous titanium dioxide / T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu, Y. Fujiki // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1985. – Vol. 58 (12). – P. 3500-3505.
92. Feist, T.P. Formation of $TiO_2(B)$ by proton exchange and thermolysis of several alkali metal titanate structures // Solid State Ionics, Vol. 28-30, No. 2, 1988. pp. 1338-1343.

93. Cheng, S. Pillaring of layered titanates by polyoxo cations of aluminum / S. Cheng, T.C. Wang // *Inorganic Chemistry*. – 1989. – Vol. 28 (7). – P. 1283-1289.
94. Izawa, H. Formation and properties of n-alkylammonium complexes with layered tri- and tetra-titanates / H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi // *Polyhedron*. – 1983. – Vol. 2 (8). – P. 741-744.
95. Sasaki, T. Formation and characterization of layered lithium titanate hydrate / T. Sasaki, Y. Komatsu, Y. Fujiki // *Materials Research Bulletin*. – 1987. – Vol. 22 (10). – P. 1321-1328.
96. Sasaki, T. Rb^+ and Cs^+ incorporation mechanism and hydrate structures of layered hydrous titanium dioxide / T. Sasaki, Y. Komatsu, Y. Fujiki // *Inorganic Chemistry*. – 1989. – Vol. 28 (14). – P. 2776-2779.
97. Sasaki, T. Synthesis and characterization of fibrous octatitanate $\text{M}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) / T. Sasaki, Y. Fujiki // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1989. – Vol. 83 (1). – P. 45-51.
98. Sasaki, T. Synthesis, structural characterizations, and some chemical properties of a fibrous titanate with a novel layer/tunnel intergrown structure / T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kitami // *Chemistry of Materials*. – 1994. – Vol. 6 (10). – P. 1749-1756.
99. Mishra, S.P. Ion exchangers in radioactive waste management. part VI: radiotracer studies on adsorption of barium ions on potassium titanate / S.P. Mishra, N. Srinivasu // *Radiochimica Acta*. – 1993. – Vol. 61 (1). – P. 47-52.
100. Mishra, S.P. Rapid and efficient removal of Hg(II) from aqueous solution by potassium hexa-titanate: A radiotracer study / S.P. Mishra, S. Upadhyaya // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1995. – Vol. 189 (2). – P. 247-255.
101. Mishra, S.P. Radiotracer technique in adsorption study XVI: an efficient removal of cadmium ions by sodium titanate from aqueous solutions / S.P. Mishra, V.K. Singh, D. Tiwari // *Applied Radiation and Isotopes*. – 1997. – Vol. 48 (4). – P. 435-440.

102. Mishra, S.P. Radiotracer technique in adsorption study: Part XVII. Removal behaviour of alkali metal (K- and Li-) titanates for Cd(II) / S.P. Mishra // *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 49, No. 12, 1998. pp. 1467-1475.
103. Li, G.L. Synthesis of $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers by the method of calcination of KF and TiO_2 mixtures / G.L. Li, G.H. Wang, J.M. Hong // *Materials Research Bulletin*. – 1999. – Vol. 34 (14-15). – P. 2341-2349.
104. Inoue, Y. Photocatalytic activity of sodium hexatitanate, $Na_2Ti_6O_{13}$, with a tunnel structure for decomposition of water / Y. Inoue, T. Kubokawa, K. Sato // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1990. – Vol. 19. – P. 1298-1299.
105. Inoue, Y. Photocatalytic activity of alkali-metal titanates combined with ruthenium in the decomposition of water / Y. Inoue, T. Kubokawa, K. Sato // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Vol. 95 (10). – P. 4059-4063.
106. Inoue, Y. Photocatalysts using hexa- and octa-titanates with different tunnel space for water decomposition / Y. Inoue, T. Niiyama, K. Sato // *Topics in Catalysis*. – 1994. – Vol. 1-2. – P. 137-144.
107. Ogura, S. Photocatalytic activity for water decomposition of RuO_2 -combined $M_2Ti_6O_{13}$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) / S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, Y. Inoue // *Applied Surface Science*. – 1997. – Vol. 121-122 (2). – P. 521-524.
108. Ogura, S. Effects of RuO_2 on activity for water decomposition of a $RuO_2/Na_2Ti_3O_7$ photocatalyst with a zigzag layer structure / S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, Y. Inoue // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – Vol. 8 (11). – P. 2335-2337.
109. Ogura, S. Photocatalytic properties of $M_2Ti_6O_{13}$ ($M=Na, K, Rb, Cs$) with rectangular tunnel and layer structures: Behavior of a surface radical produced by UV irradiation and photocatalytic activity for water decomposition / S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, Y. Inoue // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 1999. – Vol. 1. – P. 179-183.

110. Song, H. Preparation and photocatalytic activity of alkali titanate nano materials $A_2Ti_nO_{2n+1}$ ($A = Li, Na$ and K) / H. Song, H. Jiang, T. Liu, et. al. // Materials Research Bulletin. – 2007. – Vol. 42 (2). – P. 334-344.
111. Halberstadt, M.L. Effects of potassium titanate fiber on the wear of automotive brake linings / M.L. Halberstadt, S.K. Rhee, J.A. Mansfield // Wear. – 1978. – Vol. 46 (1). – P. 109-126.
112. Kim, S.J. Synergistic effects of aramid pulp and potassium titanate whiskers in the automotive friction material / S.J. Kim, M.H. Cho, D.-S. Lim, et. al. // Wear. – 2001. – Vol. 251 (1-12). – P. 1484-1491.
113. Kim, S.J. Tribological properties of polymer composites containing barite ($BaSO_4$) or potassium titanate ($K_2O \cdot 6(TiO_2)$) / S.J. Kim, M.H. Cho, R.H. Basch, et. al. // Tribology Letters. – 2004. – Vol. 17. – P. 655-661.
114. Cho, K.H. Tribological properties of potassium titanate in the brake friction material; Morphological effects / K.H. Cho, M.H. Cho, S.J. Kim, H. Jang // Tribology Letters. – 2008. – Vol. 32. – P. 59-66.
115. Sales, D.A. Synthesis of silver-cerium titanate nanotubes and their surface properties and antibacterial applications / D.A. Sales, T.M.F. Marques, A. Ghosh, et. al. // Materials Science & Engineering C. – 2020. – Vol. 115. – P. 111051.
116. Salinas, D. Potassium titanate for the production of biodiesel / D. Salinas, S. Guerrero, A. Cross, et. al. // Fuel. – 2016. – Vol. 166. – P. 237-244.
117. Данилова, Е.А. Классификация дисперсных систем и влияние размеров частиц на некоторые свойства / Е.А. Данилова, А.М. Гусев, К.И. Домкин // Турды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2011. – Т.2 – С. 376-379.
118. Дресвянников, А.Ф. Принципы направленного синтеза новых твердофазных материалов / А.Ф. Дресвянников // Вестник Казанского Технологического университета. – 2013. – Т. 16. №24. – С. 22-25.
119. Кнотько, А.В. Химия твердого тела. / А. В Кнотько, И.А. Пресняков – М., 2006. – 306 с.

120. Titanium Pigment Co Inc. Improvements in or relating to the manufacture of titanium compounds. – GB408215A. – Apr. 03. – 1934.
121. Titan GmbH. Process for the manufacture of alkali metal titanates. – GB443155A. Feb. 21. – 1936.
122. Liu, C. Role of an intermediate phase in solid state reaction of hydrous titanium oxide with potassium carbonate / C. Liu, X. Lu, G. Yu, et. al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. – Vol. 94 (2-3). – P. 401-407.
123. Bao, N. Low-temperature controllable calcination syntheses of potassium dititanate / N. Bao, X. Feng, X. Lu, et. al. // *American Institute of Chemical Engineers Journal*. – 2004. – Vol. 50 (7). – P. 1568-1577.
124. Yang, J. Effect of particle size of starting material TiO_2 on morphology and properties of layered titanates / J. Yang, D. Li, H.Z. Wang, et. al. // *Materials Letters*. – 2001. – Vol. 50 (4). – P. 230-234.
125. Lee, J.K. Microstructural evolution of potassium titanate whiskers during the synthesis by the calcination and slow-cooling method / J.K. Lee, K.H. Lee, H. Kim // *Journal of Materials Science*. – 1996. – Vol. 31. – P. 5493-5498.
126. Sasaki, T. A Mixed alkali metal titanate with the lepidocrocite-like layered structure. Preparation, crystal structure, protonic form, and acid–base intercalation properties / T. Sasaki, F. Kooli, M. Iida, et. al. // *Chemistry of Materials*. – 1998. – Vol. 10 (12). – P. 4123-4128.
127. El-Toni, A.M. Particle size control of plate-like lepidocrocite-related potassium lithium titanate through optimization of synthesis parameters / A.M. El-Toni, S. Yin, T. Sato // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60 (2). – P. 185-189.
128. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Алексеев, А.В. Лукашин; под. ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
129. Jacobson, H. Salt-gel process for the manufacture of fibrous alkali metal hexatitanates. – US3737520A. – Jun. 05. – 1973.

130. Kang, S.O. Study on the growth of potassium titanate nanostructures prepared by sol-gel–calcination process / Kang S.O., Jang H.S., Kim Y.I., et. al. // *Materials Letters*. – 2007. – Vol. 61. – P. 473-477.
131. Jung, K.T. Synthesis of high surface area potassium hexatitanate powders by sol-gel method / K.T. Jung, Y.G. Shul // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1996. – Vol. 6 (3). – P. 227-233.
132. Li, D. Synthesis and intercalation properties of nanoscale layered tetratitanate / D. Li, J. Yang, X. Zhang, et. al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – Vol. 12 (6). – P. 1796-1799.
133. Yang, Y. Synthesis and phase structure of $(\text{Cs}_{0.8-x}\text{Ba}_{0.4+x})(\text{Al}^{3+}_{1.6x}\text{Ti}^{4+}_{6.4-x})\text{O}_{16}$ ceramics using sol-spray pyrolysis route for immobilizing radioactive cesium / Yang Y., Xie X., Yang X., et. al. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2019. – Vol. 320. – P. 733-739.
134. Mukasyan, A.S. Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties / A.S. Mukasyan, C. Costello, K.P. Sherlock, et. al. // *Separation and Purification Technology*. – 2001. – Vol. 25 (1-3). – P. 117-126.
135. Li, D. Self-propagating high-temperature synthesis of potassium hexatitanate whiskers / D. Li, K. Hagos, L. Huang, et. al. // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43 (17). – P. 15505-15509.
136. Yin, S. Effects of reaction parameters on solution combustion synthesis of lepidocrocite-like $\text{K}_{0.80}\text{Ti}_{1.733}\text{Li}_{0.267}\text{O}_4$: phase formation and morphology evolution / S. Yin, W. Zhang, L. Xue, Y. Yan // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48. – P. 1533-1542.
137. Muthuraman, M. Combustion synthesis of oxide materials for nuclear waste immobilization / M. Muthuraman, N. Arul Dhas, K.C. Patil // *Bulletin of Materials Science*. – 1994. – Vol. 17 (6). – P. 977-987.

138. Sinelshchikova, O.Y. Synthesis and study of novel catalysts based on hollandite $K_2Ga_2Ti_6O_{16}$ / O.Y. Sinelshchikova, S.K. Kuchaeva, I.A. Drozdova, et. al. // Glass Physics and Chemistry. – 2011. – Vol. 37 (4). – P. 433-440.

139. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитический метод: Получение функциональных оксидных материалов / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева – М.: КомКнига, 2006. – 288 с.

140. Li, M.L. Effect of dispersant on preparation of barium–strontium titanate powders through oxalate co-precipitation method / M.L. Li, M.X. Xu // Materials Research Bulletin. – 2009. – Vol. 44 (4). – P. 937-942.

141. Yang, W.D. Synthesis and metal ion sorption properties of peroxide-modified sodium titanate materials using a coprecipitation method / W.D. Yang, C.T. Nam, Z.J. Chung, H.Y. Huang // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 271. – P. 57-62.

142. Oota, T. Synthesis of potassium hexatitanate fibers by the hydrothermal dehydration method / T. Oota, H. Saito, I. Yamai // Journal of Crystal Growth. – 1979. – Vol. 46 (3). – P. 331-338.

143. Kasuga, T. Formation of titanium oxide nanotube / T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, et. al. // Langmuir. – 1998. – Vol. 14 (12). – P. 3160-3163.

144. Kasuga, T. Titania nanotubes prepared by chemical processing / T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, et. al. // Advanced materials. – 1999. – Vol. 11 (15). – P. 1307-1311.

145. Du, G.H. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes / G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, et. al. // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 79 (22). – P. 3702-3704.

146. Du, G.H. Potassium titanate nanowires: Structure, growth, and optical properties / G.H. Du, Q. Chen, P.D. Han, et. al. // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67. – P. 035323.

147. Viriya-empikul, N. Effect of preparation variables on morphology and anatase–brookite phase transition in sonication assisted hydrothermal reaction for synthesis of titanate nanostructures / N. Viriya-empikul, T. Charinpanitkul, N. Sano, et. al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 118 (1). – P. 254-258.

148. Синельщикова, О.Ю. Синтез и исследование каталитической активности наноструктурированных калиевых титанатов, допированных Ni, Mg, Al, Fe, Cr / О.Ю. Синельщикова, Т.П. Масленникова, Н.В. Беспрозванных, Э.Н. Гатина, Е.А. Власов // *Физика и химия стекла*. – 2018. – Т. 44 (4). – 394-400.

149. Makuła, P. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra / P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – V. 9 (23). – P. 6814-6817.

150. Boukamp, B.A. A linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation / B.A. Boukamp // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1995. – Vol. 142 (6). – P. 1885-1894.

151. Zhang, J. Microwave-assisted synthesis of potassium titanate nanowires / Zhang J., Wang Y.A., Yang J., et. al. // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60. – P. 3015-3017.

152. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – Vol. A32. – P. 751-767.

153. Bavykin, D.V. The effect of ionic charge on the adsorption of organic dyes onto titanate nanotubes / Bavykin D.V., Redmond K.E., Nias B.P., et. al. // *Australian Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol. 63 (2). – P. 270-275.

154. Riss, A. Stability and photoelectronic properties of layered titanate nanostructures / A. Riss, M.J. Elser, J. Bernardi, O. Diwald // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131 (17). – P. 6198-6206.

155. Yang, D. Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes / Yang D., Sarina S., Zhu H., et. al. // *Angewandte Chemi International Edition*. – 2011. – Vol. 50 (45). – P. 10594-10598.
156. Umek P., Cevc A., Gloter J.A., Ewels C.P., Arcon D. Impact of structure and morphology on gas adsorption of titanate-based nanotubes and nanoribbons / P. Umek, A. Cevc, J.A. Gloter, et. al. // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17 (24). – P. 5945-5950.
157. Thennarasua, S. Hydrothermal temperature as a morphological control factor: Preparation, characterization and photocatalytic activity of titanate nanotubes and nanoribbons / S. Thennarasua, K. Rajasekar, K. Balkis Ameen // *Journal of Molecular Structure*. – 2013. – Vol. 1049. – P. 446-457.
158. Morgan, D.L. Implications of precursors chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of titania/titanate nanostructures / D.L. Morgan, H.W. Liu, R.L. Frost, E.R. Waclawik // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114 (1). – P. 101-110.
159. Hussain, S.T. Iron-doped titanium dioxide nanotubes: a study of electrical, optical, and magnetic properties / S.T. Hussain, A. Siddiq, M. Siddiq, S. Ali // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – Vol. 13. – P. 6517-6525.
160. 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.
161. Weber, W.J. Kinetics of adsorption on carbon from solution / W.J. Weber, J.C. Morris // *Journal of the Sanitary Engineering Division*. – 1963. – Vol. 89 (2). – P. 31-36.

162. McKay, G. Kinetic and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent / G. McKay, V.J.P. Poots // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1980. – Vol. 30 (1). – P. 279-292.

163. Yang, L.H. Characterization of thermal decomposition of oxygenated organic compounds in FIGAERO-CIMS / L.H. Yang, M. Takeuchi, Y. Chen, N.L. Ng // *Aerosol Science and Technology*. – 2021. – V. 55(12). – P. 1321-1342.

164. Ogawa, M. A green synthesis of a layered titanate, potassium lithium titanate; lower temperature solid-state reaction and improved materials performance / M. Ogawa, M. Morita, S. Igarashi, S. Sato // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – Vol. 206. – P. 9-13.

165. Паттерсон, Д. Пигменты. Введение в физическую химию пигментов. Ленинград: Химия. – 1971. – С. 176

166. Ковалева, Д.С. Структура, сорбционные и фотокаталитические свойства протонированных и модифицированных переходными металлами полититанатов калия : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21 / Ковалева Диана Сергеевна. – Саратов, 2016. – 171 с.

167. 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.

168. Irvine, J.T.S. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy / J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West // *Advanced materials*. – 1990. – Vol. 3. – P. 132-138.

169. 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.

170. Quon, D.H.H. Synthesis and characterization of potassium ion conductors in the system $K_2O-Al_2O_3-TiO_2$ / D.H.H. Quon, T.A. Wheat // CANMET Report (Canada Center for Mineral and Energy Technology). – 1980. – V. 80-16E.

171. Vikram, S.V. Synthesis, characterization and electrical studies on Cu-doped $K_2Ti_6O_{13}$ lead-free ceramics: Role of defect associate dipoles / S.V. Vikram, D.M. Phase, V.S. Chandel // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 489. – P. 700-707.