

Санкт-Петербургский государственный университет

ГАК Вероника Викторовна

Выпускная квалификационная работа

Синтез и исследование свойств органо-неорганических производных на основе слоистых перовскитоподобных титанатов

Уровень образования: *бакалавриат*

Направление *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *СВ.5014.2017 «Химия»*

Профиль «базовый»

Научный руководитель:
к.х.н., доцент Института химии
СПбГУ, Силукоков Олег

Игоревич
Соруководитель:
аспирант Института химии
СПбГУ, Минич Яна Андреевна

Рецензент:
к.х.н., postdoctoral researcher,
Zernike Institute for Advanced
Materials, University of
Groningen, the Netherlands
Кулиш Лилия Дамировна

Санкт-Петербург

1. 2021

1

Отформатировано: Обычный, По центру

Оглавление

Введение	4
1. Литературный обзор	5
1.1. Общие сведения о слоистых перовскитоподобных оксидах	5
1.1.1. Перовскит и перовскитоподобные оксиды	5
1.1.2. Слоистые перовскитоподобные оксиды	6
1.1.3. Химические реакции слоистых перовскитоподобных оксидов	8
1.1.3.1. Реакции ионного обмена	8
1.1.3.2. Протонирование и кислотное выщелачивание	9
1.1.3.3. Топохимическая конденсация	9
1.1.3.4. Реакции интеркаляции и графтинга органических соединений в межслоевое пространство	10
1.1.4. Расщепление слоистых оксидов	11
1.2. Объект исследований	11
1.2.1. Щелочная форма $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$	11
1.2.2. Протонированная форма $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$	13
1.3. Методы получения слоистых перовскитоподобных оксидов	14
1.3.1. Керамический метод синтеза	14
1.3.2. Синтез в расплаве	14
1.3.3. Гидротермальный метод синтеза	15
1.3.4. Метод золь-гель синтеза	15
2. Экспериментальная часть	17
2.1. Методы исследования	17
2.1.1. Рентгенофазовый анализ	17
2.1.2. Сканирующая электронная микроскопия	18
2.1.3. Инфракрасная спектроскопия	18
2.1.4. Термогравиметрический анализ	18
2.1.5. Элементный CHN – анализ	19
2.1.6. Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	19
2.1.7. Плотнометрический анализ	20
2.1.8. Спектрофотометрический анализ	21
2.2. Синтез щелочной формы $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$	21
2.2.1. Синтез керамическим методом	21
2.2.2. Синтез в расплаве	22
2.2.3. Гидротермальный синтез	23
2.2.4. Золь-гель синтез	24
2.2.5. Получение протонированной формы $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$	25
2.3. Получение интеркалированных форм	25
2.3.1. Интеркаляция моноэтаноламина	26
2.3.2. Интеркаляция диметилэтаноламина	27
2.4. Разработка методики определения концентрации наночастиц расщепленных перовскитоподобных оксидов в суспензиях	27
2.4.1. Получение суспензии наночастиц на основе $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \times BuNH_2$	27
2.4.2. Определение концентрации суспензии гравиметрическим методом и методом АЭС-ИСП	28
2.4.2.1. Определение концентрации суспензии гравиметрическим методом	28
2.4.2.2. Определение концентрации суспензии методом АЭС-ИСП	29
2.4.3. Построение градуировочных концентрационных зависимостей	30
2.4.3.1. Построение градуировочной зависимости оптической плотности от концентрации	30
2.4.3.2. Построение градуировочной зависимости плотности от концентрации	32
3. Обсуждение результатов	34
3.1. Синтез $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$	34

3.1.1.	Керамический синтез	34
3.1.2.	Синтез в расплаве	34
3.1.2.1	Синтез во флюсе KCl	34
3.1.2.2	Синтез во флюсе K ₂ SO ₄	36
3.1.2.3	Синтез во флюсе Na ₂ V ₄ O ₇	38
3.1.3.	Результаты гидротермального синтеза	40
3.1.4.	Результаты золь-гель синтеза	41
3.1.5.	Сравнение морфологии K _{2,5} Bi _{2,5} Ti ₄ O ₁₃ , полученного разными методами	42
3.2.	Синтез протонированной формы H₂K_{0,5}Bi_{2,5}Ti₄O₁₃·H₂O	44
3.3.	Интеркаляция моноэтаноламина	45
3.3.1.	Интеркаляция моноэтаноламина в H ₂ K _{0,5} Bi _{2,5} Ti ₄ O ₁₃ ·H ₂ O	45
3.3.2.	Интеркаляция моноэтаноламина в H ₂ K _{0,5} Bi _{2,5} Ti ₄ O ₁₃ ×MeNH ₂	49
3.3.3.	Интеркаляция моноэтаноламина в H ₂ K _{0,5} Bi _{2,5} Ti ₄ O ₁₃ ×BuNH ₂	52
3.4.	Интеркаляция диметилэтаноламина	55
3.4.1.	Интеркаляция диметилэтаноламина в H ₂ K _{0,5} Bi _{2,5} Ti ₄ O ₁₃ ·H ₂ O	55
3.4.2.	Интеркаляция диметилэтаноламина в H ₂ K _{0,5} Bi _{2,5} Ti ₄ O ₁₃ ×MeNH ₂	58
3.4.3.	Интеркаляция диметилэтаноламина в H ₂ K _{0,5} Bi _{2,5} Ti ₄ O ₁₃ ×BuNH ₂	61
3.5.	Определение концентрации суспензии наночастиц на основе H₂K_{0,5}Bi_{2,5}Ti₄O₁₃×BuNH₂. 64	
Выводы	65	
Благодарности	66	
Список литературы	67	

Введение

Разнообразие форм и состава слоистых перовскитоподобных оксидов, а также возможность модификации структуры и состава путем допирования и проведения топохимических реакций обуславливают большой интерес к этой группе соединений. Благодаря различным физико-химическим свойствам, таким как сверхпроводимость, ферромагнетизм, ионная проводимость и каталитическая активность перовскиты находят применения как оптические, магниторезистивные и фотолуминесцентные материалы, а также фотокатализаторы.

Важной особенностью слоистых перовскитоподобных оксидов является возможность проведения топохимических превращений с участием межслоевых катионов. Ярким примером таких реакций является так называемое протонирование, то есть замещение межслоевых катионов на протоны. В свою очередь полученные протонированные формы могут вступать в реакции ионного обмена и интеркаляции молекул воды и органических оснований. Протонированные формы и органо-неорганические интеркаляты представляют большой интерес, как объекты для получения наночастиц и органо-неорганических гибридных материалов путем их расщепления на монослои и графтинга – ковалентного связывания органических молекул с неорганической матрицей. В зависимости от состава неорганической матрицы исходного оксида и привитых органических молекул, такие расщепленные частицы могут обладать люминесцентными, повышенными каталитическими и фотокаталитическими свойствами, а также использоваться для послойного нанесения пленок с контролируемыми параметрами (толщина, состав, свойства). В зависимости от выбранного метода синтеза можно получать частицы с разной морфологией и размером, что также может быть полезным при дальнейшем расщеплении и получении суспензии наночастиц с заданными параметрами.

Целями данной работы являлись: разработка новых методов синтеза слоистого перовскитоподобного титаната $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$, изучение возможности интеркаляции молекул аминоспиртов в межслоевое пространство его протонированной формы, а также разработка методики определения концентрации суспензий его расщепленной на нанослои формы.

1. Литературный обзор

1.1. Общие сведения о слоистых перовскитоподобных оксидах

1.1.1. Перовскит и перовскитоподобные оксиды

Перовскиты – это соединения, состоящие из смешанных оксидов, фторидов или нитридов металлов с общей формулой ABX_3 , где А - катион металла группы s-, d- или f-элементов, В - катион малоразмерного переходного металла, а $X = O, F, N$. Элементы X образуют между собой октаэдр, внутри которого помещен катион В. Катионы А занимают позиции в центре кубооктаэдра из атомов X (Рисунок 1).

Структура таких соединений совпадает со структурой перовскита $CaTiO_3$ [1], за что и носят название «перовскитоподобные». В свою очередь минерал $CaTiO_3$ получил своё название в честь русского минеролога Льва Алексеевича Перовского.

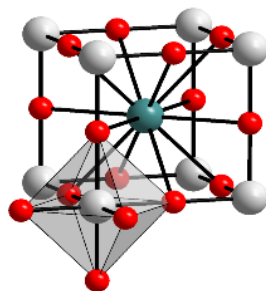


Рисунок 1. Структура ABX_3

На Рисунок 1 структура изображена идеальная структура, которая есть далеко не у всех соединений. Чтобы определить отклонение от идеальной структуры, швейцарский химик Гольдшмитт ввел такое понятие, как фактор толерантности (t), который определяется соотношением:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_B)}$$

Фактор толерантности t для идеального перовскита равен единице, но кубическая структура перовскита может существовать и при более низких

значениях ($0.75 < t < 1.0$). Идеальная кубическая структура наблюдается в редких случаях при высоких температурах и t близких к 1.

1.1.2. Слоистые перовскитоподобные оксиды

Слоистые перовскитоподобные оксиды – это кристаллические соединения, состоящие из чередующихся слоев перовскита и слоев другой структуры, которые называют межслоевым пространством. Количество октаэдров в слое перовскита и определяет количество слоев в оксиде. Количество кислородных октаэдров « n » может принимать значения 1,2,3 и больше. Если же $n=\infty$, то межслоевое пространство отсутствует (Рисунок 2).

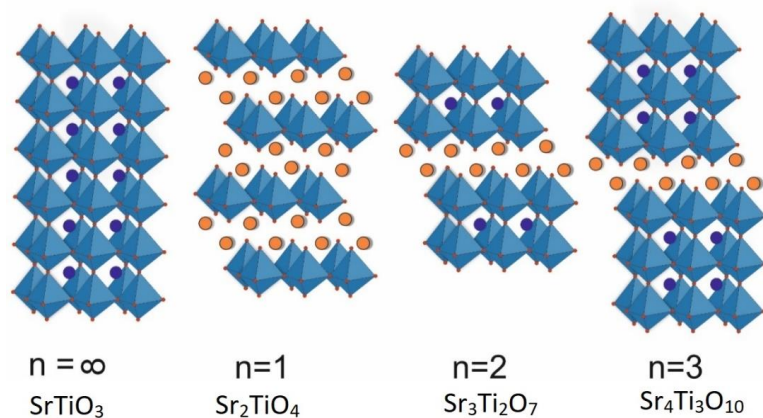


Рисунок 2. Слоистые перовскитоподобные оксиды с разным количеством перовскитных слоёв

В зависимости от структуры межслоевого пространства различают три основных типа слоистых перовскитоподобных оксидов: фазы Диона-Якобсона (А), Ауривилиуса (Б) и Раддлесдена-Поппера (В) (Рисунок 3) [2]:

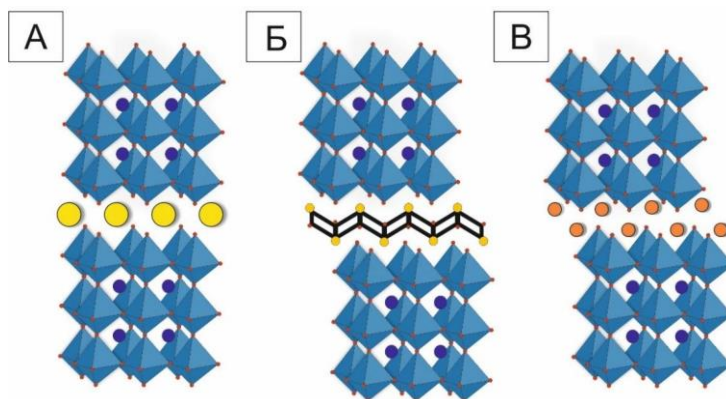


Рисунок 3. Фазы слоистых перовскитоподобных оксидов: фазы Диона-Якобсона (А), Ауривиллиуса (Б) и Раддлесдена-Поппера(В)

ФАЗЫ РАДДЕСДЕНА-ПОППЕРА

В 1957 году британские ученые Р.С. Раддлесден и П. Поппер синтезировали соединение Sr_2TiO_4 и изучили его структуру, совпадающую со структурой перовскита. Также ими были изучены структуры таких соединений, как $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. В дальнейшем все сложные оксиды имеющие структурный тип $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ получили названия «фазы Раддлесдена-Поппера»

Фазы Раддлесдена-Поппера имеют общую формулу $\text{A}_n\text{A}'\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, где А, А', В – катионы, Х – анион, n – это количество слоев октаэдров в перовскитоподобных блоках. Катионы А располагаются внутри перовскитоподобного блока, катионы А' располагаются на границах перовскитоподобных блоков в межслоевом пространстве. Катионы В находятся внутри анионных полиэдров. В фазах Раддлесдена-Поппера– это атомы d-элементов, алюминия, свинца или висмута. В общем виде структуру фаз Раддлесдена-Поппера можно описать как чередование блоков структурного типа перовскита ABO_3 (P) и фрагментов структуры каменной соли AO (RS) в последовательности -Pn-RS-Pn-RS-.

ФАЗЫ ДИОНА-ЯКОБСОНА

В 1980 году впервые синтезированы фазы Диона-Якобсона, получившие свое название в честь М.Диона, получившего данную фазу и А. Якобсона, обнаружившего высокую реакционную способность этих соединений, после чего к ним начали проявлять большой интерес.

Общая формула для соединений этого класса $\text{A}'\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$, где А'-щелочные элементы, А-щелочно-земельные элементы или редко-земельные элементы, В-

пятивалентный атом, в основном тантал, ниобий, реже титан. Фазам Диона-Якобсона присущи такие свойства, как каталитическая активность и ионная проводимость (например $K_4Nb_6O_{17}$)[1], чем и обуславливается интерес к данным соединениям.

ФАЗЫ АУРИВИЛЛИУСА

В 1949 году шведский химик Б. Ауривиллиус описал сложные слоистые соединения, имеющие в своем составе висмут. Общая формула таких соединений $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+3}$, где А-щелочные, щелочно-земельные металлы (также возможно свинец или висмут), В- титан, железо, ниобий, таллий, молибден, вольфрам. Фазы Ауривиллиуса состоят из одинаковых для всех соединений слоев Bi_2O_2 , имеющих структуру типа искаженного флюорита, и перовскитоподобных блоков. Эти соединения проявляют хорошие полупроводниковые, сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства(например $Bi_5Ti_3FeO_{15}$)[2].

1.1.3. Химические реакции слоистых перовскитоподобных оксидов

В настоящее время в неорганической химии используется большое количество различных методов синтеза среди которых керамический метод, гидротермальный метод, золь-гель синтез, синтез в расплаве и др. Впервые такие модификации были описаны для фаз, имеющих структуру Диона-Якобсона, в ходе которых межслоевые катионы большего размера (Cs^+ , Rb^+ , K^+) замещали на катионы меньших размеров (Na^+ , Li^+ , NH_4^+) в расплавах солей соответствующих металлов[3]. Среди большого количества возможных реакций, в которые вступают перовскитоподобные оксиды интерес представляют низкотемпературные реакции – процессы модификации соединений, осуществляющиеся при относительно невысоких температурах и не разрушающие каркас исходного соединения. Таким образом, реакции протекают локально, и не изменяют глобально структуру соединения. К таким реакциям относят реакции ионного обмена и интеркаляции.

1.1.3.1 Реакции ионного обмена

Реакции ионного обмена у слоистых перовскитоподобных оксидов протекают в межслоевом пространстве, при этом происходит замена одних катионов на другие. Возможность ионного обмена обусловлена относительно невысокой прочностью ионных связей между межслоевыми катионами и перовскитными

слоями. Реакции обмена могут происходить не только при замене одних однозарядных катионов на другие, но и при замене однозарядных двухзарядными. Тогда для компенсации избыточного положительного заряда количество межслоевых катионов уменьшается вдвое.

Ионнообменные реакции имеют большое значение для модификации свойств слоистых перовскитов. Возможно протекание процесса внедрения в межслоевое пространство таких катионных структур, которые обеспечивали бы светопоглощение в видимой области спектра- это в свою очередь важно для создания гетерогенных фотокатализаторов.

1.1.3.2 Протонирование и кислотное выщелачивание

Частным случаем ионообменных реакций слоистых перовскитоподобных оксидов является протонирование. Обработывая исходные щелочные соединения растворами кислот, можно замещать межслоевые катионы на протоны. Полученные соединения будут являться, по сути, твердыми кислотами и именно они чаще всего используются в последующих превращениях за счет повышенной устойчивости в воде по сравнению с щелочными формами. Также такие соединения могут обладать разными полезными свойствами, в частности иметь фотокаталитическую активность [4] и протонную проводимость [5].

Кислотное выщелачивание происходит в фазах Ауривиллиуса с заменой слоя $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ со структурой флюорита на протоны. Фаза Ауривиллиуса при этом переходит в протонированную фазу Раддлесдена-Поппера. При протонировании фаз Ауривиллиуса происходит увеличение свободного пространства между перовскитными блоками, что приводит к возможности интеркаляции молекул воды в межслоевое пространство. Вследствие этого увеличивается фотокаталитическая активность у протонированных производных по сравнению с исходными соединениями [6].

1.1.3.3 Топохимическая конденсация

Реакция топахимической конденсации - процесс удаления кислорода вдоль межслоевого пространства, приводящий к образованию трехмерной перовскитной структуры. Такие реакции осуществимы для фаз Раддлесдена-Поппера и для фаз Диона-Якобсона. В случае протонированных соединений наиболее

распространенным типом топохимической конденсации является дегидратация – происходит удаление межслоевых анионов кислорода в составе молекул воды. Схема топохимической дегидратации представлена на Рисунок 4:

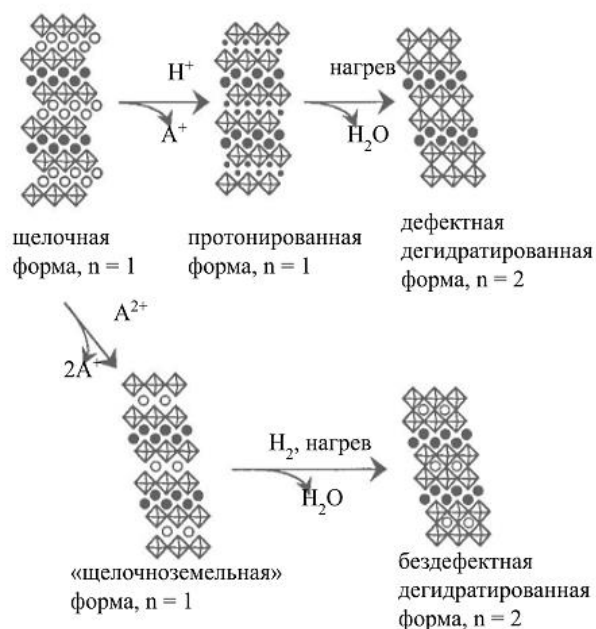


Рисунок 4. Реакции топохимической конденсации

1.1.3.4 Реакции интеркаляции и графтинга органических соединений в межслоевое пространство

Под реакциями интеркаляции понимают внедрение органических соединений в межслоевое пространство перовскитов. При этом образуются так называемые органо-неорганические гибридные производные. Продукты интеркаляции представляют интерес как прекурсоры в получении графт-производных, в получении эксфолированных форм, а также как соединения, сочетающие свойства неорганической матрицы и органических молекул [7]. В качестве интеркалируемых органических соединений наиболее часто используют амины, так как они являются органическими основаниями и, следовательно, легче взаимодействуют с протонированной формой, которая является твердой кислотой. Среди аминов отдельно можно выделить группу аминспиртов. Использование таких соединений интересно тем, что возможно два пути протекания реакции- с образованием интеркалятов или графт-производных. Если в ходе реакции происходит интеркаляция, то в дальнейшем можно из интеркалята получить графт-

производное с помощью термического воздействия. Помимо этого, использование в качестве интеркалируемых соединений ТМА, ТВА и DMAE с последующим расщеплением позволяет снизить поверхностную энергию при сборке наноллистов на поверхности воздух-жидкость. [8]

Графтинг – это процесс химического взаимодействия перовскитоподобного оксида с органическим соединением, в ходе которого образуется ковалентная связь. Как правило, такой процесс сопровождается выделением низкомолекулярного побочного продукта. В качестве органического компонента часто выступают спирты, алкоксисиланы, карбоновые и фосфорорганические кислоты [9].

1.1.4. Расщепление слоистых оксидов

Расщепление слоистых оксидов или эксфолиация- процесс разделения слоистого соединения на самостоятельные неслоистые части. Эксфолиация слоистых оксидов может осуществляться с использованием различных физических, химических и физико-химических методов. Суть физического метода состоит в воздействии ультразвука на исходное соединение. Однако при использовании данного метода возникают сложности с контролем морфологии эксфолиированных форм. Химический метод заключается во внедрении в межслоевое пространство крупных органических молекул, которые ослабляют связи между блоками перовскита. Одним из наиболее часто используемых расщепителей является гидроксид тетрабутиламмония ТВАОН. Химический метод требует больше времени, по сравнению с физическим, однако позволяет получать формы с большей долей неразорванных монослоев. Физико-химический метод расщепления включает предварительную интеркаляцию органических молекул с последующим ультразвуковым воздействием

Благодаря таким уникальным свойствам как: фотолюминесцентные свойства, большая площадь удельной поверхности и др., эксфолиированные формы являются перспективными материалами для использования в оптике, электронике и катализе [10].

1.2. Объект исследований

1.2.1. Щелочная форма $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$

В данной работе объектом исследований является четырехслойный титанат висмута, относящийся к фазе Раддлседена-Поппера. Впервые синтез и описание структуры было представлено авторами [11]. Структуру соединения (Рисунок 5) можно описать как сросшуюся структуру перовскита и каменной соли. В данном соединении перовскитоподобные блоки образованы 12-координированными атомами висмута и титан-кислородными октаэдрами. При этом 1/6 катионов висмута замещена катионами калия. Межплоскостной слой образован 9-координированными катионами калия. $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ кристаллизуется в ромбической сингонии [11]. Формулу данного соединения можно записать как $K_2[Bi_{2.5}K_{0.5}Ti_4O_{13}]$, это будет аналогично совместному заполнению K/Bi в перовските $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ($n = \infty$).

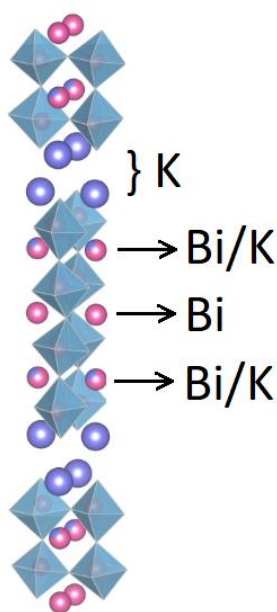


Рисунок 5. Структура $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$

Особенностью фаз Раддлседена-Поппера является «шахматное» расположение блоков перовскита друг относительно друга, что сказывается и на их химических свойствах. Например, подобное расположение перовскитных блоков может затруднять проведение реакций интеркаляции крупных органических молекул. Однако некоторые фазы Раддлседена-Поппера способны поглощать воду, образуя

гидратированную форму, при этом происходит смещение перовскитных блоков и расстановка их друг под другом (Рисунок 6). Авторами исследования [11] было показано, что слоистый перовскитоподобный оксид $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ способен к образованию гидратной формы во влажной атмосфере. По данным термогравиметрического анализа было установлено, что гидратированная форма теряет воду при 110 °С, а формула гидратированной фазы записывается как $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \cdot H_2O$

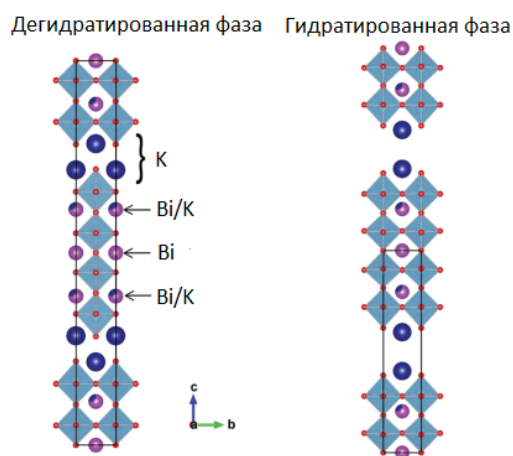


Рисунок 6. Изменение структуры $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ при гидратации

1.2.2. Протонированная форма $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$

Ранее в нашей научной группе были проведены исследования связанные с возможностью получения протонированных форм данного оксида и внедрением органических молекул. В частности, работе [12] была изучена возможность получения протонированной формы перовскитоподобного оксида $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$. Было установлено, что при обработке исходной щелочной формы 0,1М раствором азотной кислоты продукт получается неоднородным. Обработка растворами азотной кислоты с концентрацией 3, 6 и 12М приводит к полному растворению щелочной формы. При обработке 1М азотной кислотой на протяжении недели удается получить протонированную форму, в которой катионы калия в межслоевом пространстве замещаются на ионы H^+ . Формула полученного соединения записывается как $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \cdot H_2O$. Дальнейшее исследование поведения протонированной формы при нагревании показало, что она теряет воду в две стадии [13]. При нагревании до 90°С протонированная форма теряет 0,5

молекулы воды, при прокаливании до 160°C уходит оставшаяся вода. Наличие воды в межслоевом пространстве оказывает сильное влияние на реакционную способность протонированной формы. Так в работе [14] был проведен ряд опытов по интеркаляции аминов в протонированную гидратированную, частично и полностью дегидратированную формы. Было показано, что формы $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Vi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Vi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ не способны к интеркаляции аминов. Поэтому в дальнейшей работе, при проведении реакций интеркаляции использовалась только протонированная гидратированная форма, обозначаемая как НКВТ·Н₂О.

1.3. Методы получения слоистых перовскитоподобных оксидов

1.3.1. Керамический метод синтеза

Довольно часто для получения оксидных материалов используется так называемый “керамический метод”. Керамическими называют поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков искусственного или природного происхождения. Суть метода состоит в тщательном механическом смешении оксидов и повторяющихся циклов “обжиг-помол” для обеспечения полного взаимодействия. Для улучшения контакта между реагентами, порошок прессуют в таблетки. Возможны варианты замены оксидов на карбонаты, нитраты или другие соли. К недостаткам этого метода синтеза можно отнести его длительность, химическую неоднородность конечного продукта, а также необходимость воздействия высокой температуры, что влечет за собой высокие энергозатраты [15].

1.3.2. Синтез в расплаве

Метод синтеза в расплаве солей и оксидов - один из методов получения оксидных материалов. Типичными примерами солей, используемых в синтезе расплавленных солей, являются хлориды и сульфаты. Во многих случаях для снижения температуры образования жидкости могут использовать эвтектические смеси солей. Как правило, для проведения синтеза в расплаве количество соли составляет 80-120 мас. % от массы всех реагентов [16].

В данном методе синтеза роль соли, она же называется флюсом, может быть различна - связывание компонентов, защита их от окисления, удаление загрязнений, контроль размера и формы получаемого соединения [17]. Из расплавов можно получить хорошо закристаллизованные и крупные кристаллы.

1.3.3. Гидротермальный метод синтеза

Данный метод основан на свойстве водных растворов при высоких температурах и давлениях растворять вещества, которые не растворимы при обычных условиях. Основными параметрами гидротермального синтеза, которые определяют как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся продуктов, являются: начальное значение pH среды, продолжительность и температура синтеза, величина давления в системе. Синтез осуществляется в автоклавах, представляющих собой герметичные стальные цилиндры, способные выдерживать высокие температуры и давление в течение длительного времени. Проведение гидротермального синтеза возможно как при температуре и давлении ниже критической точки для данного растворителя, выше которой исчезают различия между жидкостью и паром, так и в сверхкритических условиях. Существенному расширению возможностей гидротермального метода способствует применение дополнительных внешних воздействий на реакционную среду в процессе синтеза. В настоящее время подобный подход реализован в гидротермально-микроволновом, гидротермально-ультразвуковом, гидротермально-электрохимическом и гидротермально-механохимическом методах синтеза.

Преимуществами метода гидротермального синтеза являются возможность синтеза кристаллов веществ, нестабильных вблизи температуры плавления, возможность синтеза крупных кристаллов высокого качества. В качестве недостатков стоит отметить дороговизну оборудования и невозможность наблюдения за кристаллами в процессе роста [18].

1.3.4. Метод золь-гель синтеза

Метод золь-гель синтеза основан на получении высокодисперсной системы – золя, в котором вследствие увеличения концентрации дисперсной фазы происходит коагуляция частиц. Процесс проходит при невысоких температурах и приводит к

образованию геля. Таким способом получают метастабильные фазы (например, силикаты $\text{CaO}\cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot 8\text{SiO}_2$) или соединения, которые невозможно синтезировать при высоких температурах (например LiAl_5O_8) [15]. Метод золь-гель синтеза часто используют для получения пористых материалов с большой удельной поверхностью, что является положительным фактором для различных катализаторов. Однако недостатком данного метода является то, что изначально не все компоненты можно перевести в золь и получить мелкодисперсную систему.

2. Экспериментальная часть

Экспериментальная работа состояла из нескольких частей. В первой части работы исследовали возможность получения оксида $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ различными способами (керамическим, гидротермальным, золь-гель методом и синтезом в расплаве). Во второй части получали протонированные формы оксида и его органо-неорганические производные. В конце проводилось получение суспензии нанослоев, также проводилась разработка методики определения концентрации суспензии.

Для исследования полученных образцов использовались методы рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, в случае органо-неорганических соединений также использовались методы термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии, CHN-анализа и метод ядерно-магнитного резонанса. При определении концентрации суспензии использовались метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, гравиметрический анализ, а также спектрофотометрический и плотнометрический анализ.

2.1. Методы исследования

2.1.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ основан на явлении дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке образца, возможность которого обусловлена тем, что расстояния между плоскостями кристалла, имеют тот же порядок, что и длина волны рентгеновского излучения. Для каждого кристаллического соединения есть свой набор межплоскостных расстояний и, соответственно, рефлексов, наблюдаемых на дифрактограмме. РФА в основном используется для установления фазового состава, путем сравнения с базой данных образцов.

Качественный анализ всех полученных образцов осуществлялся с помощью рентгенофазового анализа с использованием настольного дифрактометра Rigaku Miniflex I и Rigaku Miniflex II (РЦ "Рентгено-дифракционные методы исследования СПбГУ") с излучением $CuK\alpha$. Дифрактограммы снимались в диапазоне $2\Theta = 3-60^\circ$. Качественный состав определялся с использованием литературных данных и в

сравнении с уже полученными образцами. Определение структурных параметров проводилось с помощью программного комплекса TOPAS.

2.1.2. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия является одним из наиболее широко используемых для диагностики наноматериалов и наноструктур методов. В типичном сканирующем электронном микроскопе пучок электронов фокусируется на поверхности образца в небольшой области диаметром примерно 5 нм, которое сканирует поверхность с помощью системы отклоняющих катушек. Когда электроны сталкиваются с поверхностью и проникают в нее, происходит ряд взаимодействий, которые приводят к эмиссии электронов и фотонов из образца, и при попадании эмитированных электронов в катодно-лучевую трубку в ней формируются СЭМ-изображения.

Для сравнения морфологии и размера образцов, полученных разными методами использовался метод сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии были получены в междисциплинарном РЦ “Нанотехнологии” на электронном микроскопе Zeiss Merlin.

2.1.3. Инфракрасная спектроскопия

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул. При этом происходит ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Поглощение происходит при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что в свою очередь широко используется для установления структуры соединений.

В настоящей работе для исследования протекания процессов интеркаляции использовался ИК-Фурье спектрометр IRAffinity-1 (РЦ “Методы анализа состава вещества”). Съемка проводилась в диапазоне $400-4000\text{см}^{-1}$ с таблетированием KBr.

2.1.4. Термогравиметрический анализ

Метод термогравиметрического анализа заключается в наблюдении изменении массы исследуемой навески вещества при изменении её температуры. В результате анализа получаем ТГ-кривые — зависимости массы навески (или изменения массы навески) от времени или температуры. ТГ-анализ широко используется в исследовательской практике для определения влажности материалов, доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав веществ, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ.

Термогравиметрический анализ проводился на приборе TG 209 F1 Libra, Netzsch. Съемка образцов проводилась в атмосфере воздуха по следующей программе: нагрев со скоростью 10°C/ мин до 950°C, выдержка при 950°C на протяжении 20 минут, затем охлаждение.

2.1.5. Элементный CHN – анализ

CHN-анализ позволяет определить количество углерода (C), водорода (H) и азота (N) в исследуемом соединении. Метод элементного анализа CHN основан на сжигании образца. Эту операцию выполняют в специальном приборе — элементном анализаторе. При сжигании образец выделяет смесь газов, включающую элементы C, H и N. Затем к продуктам сгорания (CO₂, H₂O, N₂) применяется метод газовой хроматографии для определения процентного соотношения элементов в исходном образце. В данной работе измерение проводилось в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» на элементном анализаторе Euro EA3028-НТ, температура сжигания составила 900°C.

2.1.6. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

В настоящее время атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой является наиболее распространенным высокочувствительным методом качественного и количественного определения элементов. Достоинством метода является возможность бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с большой точностью при использовании малой массы пробы. В

основе метода лежит измерение интенсивности излучения света, испускаемого на определенных длинах волн атомами, возбужденными индуктивно-связанной аргоновой плазмой. Количественное определение связано с количеством электромагнитного излучения, которое испускается, тогда как качественная информация (какие элементы присутствуют) связана с длиной волны испускаемого излучения.

Для определения элементного состава образца методом ИСП-АЭС исследуемый образец минерализовали кислотным гидролизом с микроволновым разложением. Объем образца составлял 2,0 мл, объем мерной колбы 10,0 мл. Использовалась следующая композиция концентрированных кислот: $V(\text{HNO}_3) = 3\text{мл}$, $V(\text{HF}) = 0,2\text{ мл}$. После охлаждения пробу из фторопластовых сосудов количественно переносили в мерную колбу, доводя 2М соляной кислотой до метки 10,0 мл. Съемка осуществлялась на приборе ICPE-9000.

2.1.7. Плотнометрический анализ

Одним из способов определения концентрации может служить анализ плотности раствора образца. Принцип действия плотномера основан на измерении частоты колебаний U-образной измерительной трубки, вызываемых электромагнитным генератором. Под воздействием возбуждающего поля пустая измерительная трубка колеблется с собственной частотой, а при заполнении трубки исследуемым веществом частота колебаний изменяется в зависимости от массы (плотности) исследуемого вещества, подобно маятнику – чем больше плотность образца, а значит и его масса, заключенная в трубке, тем ниже частота колебаний. Для пересчета частоты колебаний в цифровое значение плотности используются данные предварительной калибровки. Для определения концентрации суспензии неизвестного состава необходимо построить графическую зависимость плотности от концентрации по суспензии с известной концентрацией, установленной другим способом. Определение плотности суспензий осуществлялось на приборе DMA 5000 M. Для калибровки использовались растворы суспензии с разной степенью разбавления, а также суспензия без разбавления и растворитель (раствор ТВАОН с концентрацией 4 ммоль/л.). В результате были получены значения плотностей (г/см^3) для всех образцов

2.1.8. Спектрофотометрический анализ

По такому же принципу, как и в плотнометрическом анализе, возможно определение концентрации с помощью спектрофотометрии. Спектрофотометрия - метод исследования и анализа веществ, основанный на измерении спектров поглощения в оптической области электромагнитного излучения. Основная зависимость, изучаемая в спектрофотометрии, — зависимость интенсивности поглощения падающего света от длины волны. Спектрофотометрия широко применяется при изучении строения и состава различных соединений (комплексов, красителей, аналитических реагентов и др.), для качественного и количественного определения веществ (определения следов элементов в металлах, сплавах, технических объектах). Съемка спектров осуществлялась на спектрофотометре Genesys 10S UV-Vis в диапазоне 190-1100 нм с шагом 0,5 нм.

2.2. Синтез щелочной формы $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$

2.2.1. Синтез керамическим методом

Синтез слоистого перовскитоподобного оксида $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$ керамическим методом осуществлялся согласно методике, описанной в статье [11]. В качестве исходных реагентов были использованы оксид висмута Bi_2O_3 , оксид титана TiO_2 и нитрат калия KNO_3 . Оксиды предварительно прокаливались при температуре $600^\circ C$, нитрат калия при $200^\circ C$. Реагенты взяты в стехиометрическом количестве, кроме нитрата калия, взятого в избытке 20% из-за частичной возгонки на воздухе и выплавления из зоны реакции в таблетке. Все исходные вещества после предварительного прокаливания и взвешивания перетирались в специальной установке – планетарно-шаровой мельнице. После измельчения полученная смесь прессовалась в таблетку и прокаливалась при $750^\circ C$ в течение 8 часов, данная процедура повторялась дважды, скорость нагрева до достижения температуры прокаливания составляла $30^\circ C/мин$.

Уравнение соответствующее проведенной химической реакции:



2.2.2. Синтез в расплаве

Для синтеза слоистого оксида $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$ в расплаве варьировался состав исходных реагентов, а также температура и состав используемого флюса. Данные о проводимых опытах и результатах в зависимости от условий представлены в таблице (Таблица 1):

Таблица 1. Условия синтеза в расплаве. В ячейках указан фазовый состав полученных продуктов синтеза.

Шихта состава: TiO ₂ + Bi ₂ O ₃ +...	Условия	Флюс		
	Температура	KCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ B ₄ O ₇
KCl	750	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ KCl	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ K ₂ SO ₄	Bi ₂ Ti ₂ O ₇ Na _{0,5} Bi _{0,5} TiO ₃
	800	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	-	Bi ₂ Ti ₂ O ₇ Na _{0,5} Bi _{0,5} TiO ₃
	1100	Bi ₂ Ti ₂ O ₇	K ₂ SO ₄	-
KNO ₃	750	K_{2,5}Bi_{2,5}Ti₄O₁₃	K_{2,5}Bi_{2,5}Ti₄O₁₃	K _{0,5} Bi _{0,5} TiO ₃ , Na _{0,5} Bi _{0,5} TiO ₃ , Na _{0,5} Bi _{4,5} Ti ₄ O ₁₅
	800	K_{2,5}Bi_{2,5}Ti₄O₁₃	-	K _{0,5} Bi _{0,5} TiO ₃ , Na _{0,5} Bi _{0,5} TiO ₃
	1100	-	Bi ₂ Ti ₄ O ₁₁ Bi ₂ Ti ₂ O ₇ K ₂ SO ₄	-

При выборе температур для проведения синтеза учитывались температуры плавления солей, используемых в качестве флюса (Таблица 2):

Таблица 2. Температуры плавления солей, используемых в качестве флюса

Флюс	Температура плавления
KCl	776°C

K_2SO_4	1069°C
$Na_2B_4O_7$	664°C

Таким образом, было решено проводить синтез при трех температурах: 750°C – температура, соответствующая керамическому синтезу, 800°C- температура, выше температуры плавления KCl, 1100°C- температура, выше температуры плавления K_2SO_4 .

Описание синтеза:

В качестве исходных компонентов для синтеза щелочной формы были взяты оксид титана TiO_2 , оксид висмута Bi_2O_3 и две соли калия – KCl и KNO_3 . Смесь исходных компонентов перетиралась на шаровой мельнице, помещалась во флюс, взятый в избытке 20% согласно статье [19], и выдерживалась при температурах 750°C, 800°C и 1100°C в течении 4 часов, скорость нагрева 2°C/мин, скорость охлаждения 25°C/час. Полученные образцы промывались от флюса и высушивались при температуре 150°C до дегидратированного состояния.

2.2.3. Гидротермальный синтез

Для получения $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$ гидротермальным методом варьировался титансодержащий компонент в составе исходных реагентов и температура проведения синтеза. В качестве титансодержащего компонента использовались дицитратооксотитанат аммония и оксид титана. Данные о проводимых опытах приведены в таблице (Таблица 3):

Таблица 3. Условия синтеза гидротермальным методом

Номер опыта	Исходные компоненты	Условия
1	$(NH_4)_4[TiO(C_6H_5O_7)_2] \cdot nH_2O$, $Bi(NO_3)_3$, KOH	200°C, 3дня, 6 молярная щелочь KOH
2	TiO_2 , $Bi(NO_3)_3$, KOH	200°C, 3дня, 6 молярная щелочь KOH
3	TiO_2 , $Bi(NO_3)_3$, KOH	220°C, 3дня, 6 молярная щелочь KOH

Описание опыта: Исходные компоненты – нитрат висмута $Bi(NO_3)_3$ и оксид TiO_2 (Degussa P25)/ аммоний дицитратооксотитанат (IV) $(NH_4)_4[TiO(C_6H_5O_7)_2] \cdot nH_2O$ в твердом состоянии, 6М раствор гидроксида калия KOH смешивались и

суспензировались в ультразвуковой установке, помещались в автоклав на три дня и выдерживались при различной температуре. По окончании синтеза автоклав медленно остывал при комнатной температуре, содержимое помещалось в фильтровальную установку для отделения твердого осадка от щелочи. Оставшийся твердый осадок промывался несколько раз водой и этанолом до нейтральной реакции промывных вод (для удаления остатков щелочи), затем сушился над осушителем CaO.

2.2.4. Золь-гель синтез

Для разработки методики получения щелочной формы перовскитоподобного оксида варьировался состав исходных компонентов и температура прокаливания. В состав исходной смеси реагентов входили нитрат калия KNO_3 , нитрат висмута $Bi(NO_3)_3$ и два разных титансодержащих соединения - аммоний дицитратооксотитанат (IV) $(NH_4)_4[TiO(C_6H_5O_7)_2] \cdot nH_2O$ и буюксид титана $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$.

Условия проведения экспериментов представлены в таблице (Таблица 4):

Таблица 4. Условия золь-гель синтеза

Состав исходных компонентов	Номер опыта	Состав растворителя	Температура прокаливания
$KNO_3 + Ti_3C_{12}H_{10}O_{14} + Bi(NO_3)_3$	1	$H_2O + \text{изопропанол}$	600°C
	2		750°C
$KNO_3 + Bi(NO_3)_3 + Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$	3		750°C

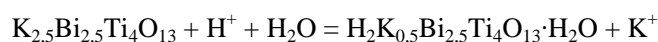
На первой стадии проведения эксперимента был получен мелкодисперсный раствор исходных компонентов, взятых в стехиометрическом количестве: нитрат висмута $Bi(NO_3)_3$ и нитрата калия KNO_3 были растворены в воде, органические титансодержащие реагенты - аммоний дицитратооксотитанат (IV) $(NH_4)_4[TiO(C_6H_5O_7)_2] \cdot nH_2O$ и буюксид титана были растворены в изопропанол. Полученные растворы смешивались при активном перемешивании, наблюдалось

изменение окраски раствора с белого на желтый. Образовавшийся желтый гель сушился при 70°C на протяжении 24 часов, получившийся порошок прокаливался при температурах 600°C и 750°C на протяжении 4 часов. Скорость нагрева в обоих случаях составляла 10°C/мин.

2.2.5. Получение протонированной формы $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Vi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$

С полученным в ходе керамического синтеза образцом была проведена реакция протонирования. Синтез протонированной формы осуществлялся согласно методике, описанной в статье [12]. Образец протонировали одномолярной азотной кислотой на протяжении одной недели при комнатной температуре, после чего образец промывался водой для удаления остатков кислоты и сушился при комнатной температуре. Состав полученного соединения, рассчитанный из данных термогравиметрии, можно описать формулой $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Vi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Реакция, соответствующая проведенному опыту:



Полученная гидратированная форма при длительном хранении на воздухе может подвергаться процессу дегидратации. Процесс дегидратации протонированной формы необратим и протекает в две стадии [12]. Наличие воды в межслоевом пространстве протонированной формы оказывает сильное влияние на протекание процессов интеркаляции, поэтому для проведения дальнейших реакций была использована гидратированная форма, которая является наиболее реакционноспособной [14].

2.3. Получение интеркалированных форм

Был проведен ряд опытов по внедрению органических молекул в полученную ранее протонированную гидратированную форму, а также в ее интеркалированные метил- и бутиламином производные, полученные ранее в нашей научной группе. В качестве внедряемых соединений были взяты моноэтаноламин (МЕА) и диметилэтанолламин (DMAE).

Общая таблица опытов с условиями (Таблица 5):

Таблица 5. Условия проведения реакций интеркаляции

Объект	Интеркалируемое соединение		Условия синтеза			
			Обычный лабораторный синтез		Гидротермальный	
			Температура	Концентрация орг. реагента	Температура	Концентрация орг. реагента
$\text{H}_2\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$	МЕА	DMAE	Т = 25 °С Т = 60 °С	50% ,90% , 100%	Т = 100 °С	100%
$\text{H}_2\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13} \times \text{MeNH}_2$						
$\text{H}_2\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13} \times \text{BuNH}_2$						

2.3.1. Интеркаляция моноэтаноламина

Интеркаляция этаноламина осуществлялась через три прекурсора- через протонированную, метил- и бутиламинную формы. В дальнейшем будем рассматривать результаты опытов в рамках каждого отдельного объекта.

Интеркаляция в протонированную гидратированную форму, а также в метил- и бутиламинную формы осуществлялась при нагреве 60°C и без нагревания (Т=25°C), также варьировались концентрации моноэтаноламина: 50%, 90% и 100%. Отдельно для каждого объекта проводился гидротермальный опыт (HT-hydrothermal) с безводным моноэтаноламином при температуре 100 °С. После проведения синтеза все образцы помещались в фильтровальную установку для удаления жидкой органической части. Твердый остаток промывался ацетоном, чтобы исключить возможную адсорбцию этаноламина на поверхности образца. Для того, чтобы убедиться в полном удалении органики с поверхности образца, был проведен опыт по взаимодействию МЕА и протонированной дегидратированной формы в условиях гидротермального синтеза. Как было установлено ранее на примере органических аминов дегидратированная форма является нереакционноспособной по отношению к реакциям интеркаляции, следовательно, вся органика в образце должна относиться к сорбированной. Таким

образом, по данным ИК-спектроскопии можно будет определить, полностью ли удалятся органика с поверхности образца при промывании ацетоном. Также можно будет определить характер пиков от органики на ИК спектрах – относятся они к МЕА в межслоевом пространстве или также могут относиться к адсорбированному этаноламину.

2.3.2. Интеркаляция диметилэаноламина

Попытки плучить интеркалированное диметилэаноламиноом соединение осуществлялись через три прекурсора- через протонированную, метил- и бутиламинную формы. Интеркаляция в протонированную гидратированную форму, а также в метил- и бутиламинную формы осуществлялась при нагреве 60°C и без нагревания (T=25°C), также варьировались концентрации диметилэаноламина: 50%, 90% и 100%. Отдельно проводился гидротермальный опыт с безводным DMAE при температуре 100 °C. Дальнейшие действия при проведении синтеза совпадают с описанной ранее методикой интеркаляции МЕА. В данной серии опытов также проводился опыт по интеркаляции безводного DMAE в протонированную дегидратированную форму для определения наличия или отсутствия следов адсорбированной органики.

2.4. Разработка методики определения концентрации наночастиц расщепленных перовскитоподобных оксидов в суспензиях

2.4.1. Получение суспензии наночастиц на основе $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \times BuNH_2$

В качестве исходного соединения был выбран бутиламинный интеркалят $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \times BuNH_2$, в качестве расщепителя 0,004М раствор гидроксида тетрабутиламмония (ТВАОН). Выбор бутиламинной производной для проведения эксфолиации обусловлен наличием крупных органических молекул в межслоевом пространстве перовскитоподобного оксида. Наличие крупных молекул увеличивает межслоевое расстояние и облегчает последующую интеркаляцию расщепителя ТВАОН.

Получение наночастиц в суспензии осуществлялось из бутиламинного производного. Для ослабления связи между блоками перовскита и успешного протекания расщепления к интеркалированной производной добавляли водный раствор ТВАОН в соотношении $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13} \times \text{BuNH}_2 : \text{ТВАОН} = 1:2$, выдерживали на протяжении 24 часов, после чего подвергали воздействию ультразвука в течение 5 минут, причем действия выдержка-ультразвук выполняются дважды, после чего суспензия центрифугировалась на протяжении часа с относительной центробежной силой $\text{RCF} = 1000$ для осаждения крупных нерасщепленных частиц. Из полученного образца при помощи пипетки отбиралась жидкая часть суспензии.

2.4.2. Определение концентрации суспензии гравиметрическим методом и методом АЭС-ИСП

2.4.2.1 Определение концентрации суспензии гравиметрическим методом

Для определения концентрации наночастиц в суспензии были выбраны два метода- гравиметрический (безэталонный) и метод АЭС-ИСП (эталонный).

Для определения концентрации гравиметрическим методом в качестве сосуда для суспензии был использован инертный платиновый тигель. Предварительно тигель был доведен до постоянной массы путем многократного прокаливания сначала при температуре выше температуры прокаливания суспензии, а затем при совпадающей с прокаливанием суспензии.

Суспензия в объеме 10 миллилитров помещалась в платиновый тигель, доведенный до постоянной массы, выпаривалась при температуре 300°C до полного испарения присутствующей жидкости, после чего прокаливалась в печи при температуре 8000C на протяжении 10 минут. После остывания тигель с сухим остатком взвешивался, операция прокаливание - взвешивание повторялась до сходимых результатов (разница между соседними измерениями не более двух единиц в последней цифре массы). Результаты проведенных опытов представлены в таблице (Таблица 6).

Таблица 6. Результаты гравиметрии

N опыта	Масса тигля (г)	Масса тигля с суспензией (г) (1 прокаливание)	Масса тигля с суспензией (г) (2 прокаливание)	Масса осадка (г)

1	7,86643	7,86844	7,86843	0,00200
2	7,86617	7,86817	7,86818	0,00201
3	7,86601	7,86803	7,86802	0,00201

В ходе эксперимента при ультразвуковом воздействии возможно попадание в суспензию частиц титана с диспергатора, а также кремния из стеклянной посуды, поэтому были проведен «холостой» опыт с раствором ТВАОН. Было установлено, что в 10 миллилитрах пробы от ТВАОН остается 0,00011 г неразлагаемого при 800°C остатка, который при расчете концентрации суспензии был вычтен из полученных результатов. Таким образом, концентрация суспензии, определенная методом гравиметрии составила 0,194 г/л.

2.4.2.2 Определение концентрации суспензии методом АЭС-ИСП

При определении концентрации методом АЭС-ИСП проводилась предварительная пробоподготовка. Пробоподготовка осуществлялась в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» по следующей методике.

Для определения элементного состава образца методом ИСП-АЭС исследуемый образец минерализовали кислотным гидролизом с микроволновым разложением. Объем образца составлял 2,0 мл, объем мерной колбы 10,0 мл. Использовалась следующая композиция концентрированных кислот : $V(\text{HNO}_3) = 3\text{мл}$, $V(\text{HF}) = 0,2\text{ мл}$. После охлаждения пробу из фторопластовых сосудов количественно переносили в мерную колбу, доводя 2М соляной кислотой до метки 10,0 мл. Далее спектры полученных растворов снимались на приборе ICPE-9000 с целью определения концентрации ионов металлов.

Результаты, полученные методом ИСП-АЭС, средние по трем пробам (Таблица 7):

Таблица 7. Данные ИСП-АЭС

Вi	К	Тi
$\lambda=223,061\text{ нм}$	$\lambda= 769,896\text{ нм}$	$\lambda=336,121\text{ нм}$

г/дм ³	г/дм ³	г/дм ³
0,0868 ± 0,0055	0,00518 ± 0,00067	0,0308 ± 0,0013

При пересчете на исходное соединение относительно титана установлена концентрация суспензии 0,152 г/л, относительно висмута - 0,157 г/л.

При сравнении концентраций суспензий, полученных методом АЭС-ИСП и гравиметрическим методом (0,194 г/л), можно отметить заниженные результаты в методе АЭС-ИСП. Это может быть связано с неполным растворением вещества в смеси кислот при пробоподготовке.

2.4.3. Построение градуировочных концентрационных зависимостей

2.4.3.1 Построение градуировочной зависимости оптической плотности от концентрации

Использование спектральных методов основано на законе Бугера-Ламберта-Бера, согласно которому оптическая плотность пропорциональна концентрации поглощающего свет вещества:

$$D = \varepsilon cl,$$

Где D – оптическая плотность, c – концентрация, ε – молярный коэффициент поглощения, l – толщина кюветы.

Однако частицы в суспензии способны не только поглощать, но и рассеивать световое излучение, это учитывает такая характеристика, как мутность раствора:

$$S = kbN,$$

Где S – мутность, k – коэффициент мутности, b – длина пути, N – число рассеивающих частиц в единице объема.

Исходя из этого с помощью спектрофотометрии можно построить калибровочную зависимость оптической плотности от концентрации путем разбавления суспензии известной концентрации. Ожидается, что данная зависимость будет линейной и в дальнейшем при анализе спектров поглощения

новых суспензий по ней можно соотнести значение оптической плотности и определить неизвестную концентрацию.

Из суспензии с известной концентрацией путем ее разбавления в 5,10,15,20,25,35 и 50 были получены растворы для градуировки и сняты спектры (Рисунок 7). Как видно из спектров, они представляют собой достаточно широкие полосы поглощения с двумя максимумами. Наличие двух слившихся широких полос поглощения позволяет предположить наличие нескольких фракций наночастиц различного размера. Исходя из этого, калибровочная зависимость для определения концентрации (г/л) строилась по двум длинам волн, при $\lambda_1=213,2$ (Рисунок 8) и $\lambda_2=248,3$ нм (Рисунок 9).

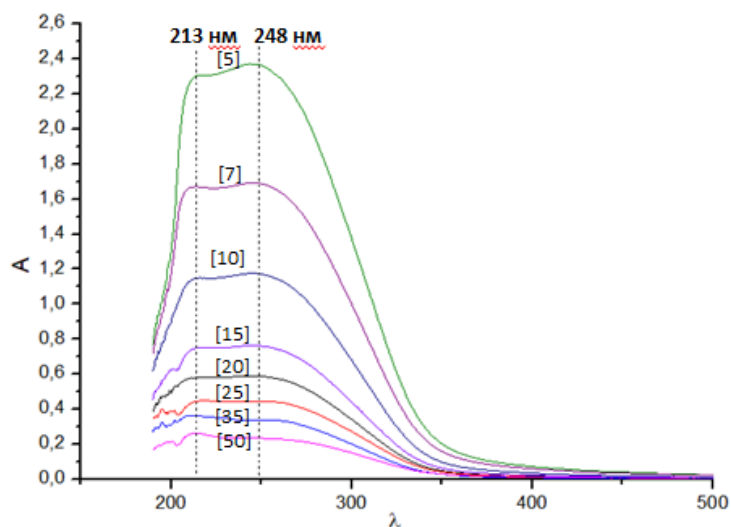


Рисунок 7. Спектры поглощения суспензий, разбавленных в 5-50 раз

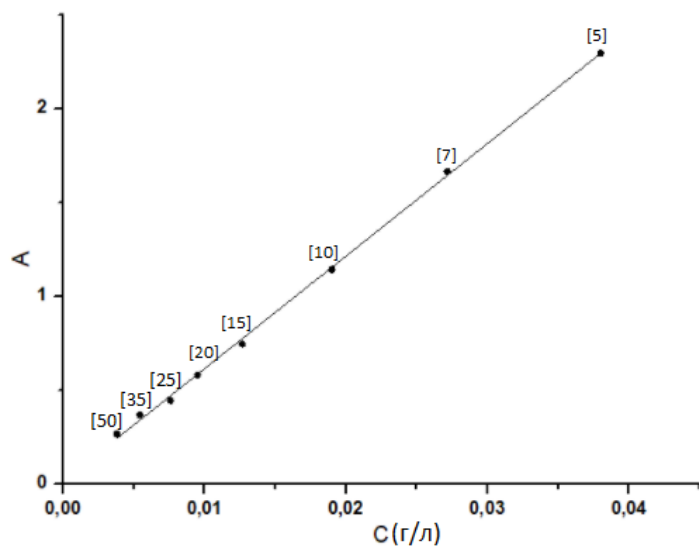


Рисунок 8 Спектрофотометрическая калибровочная зависимость по λ_1

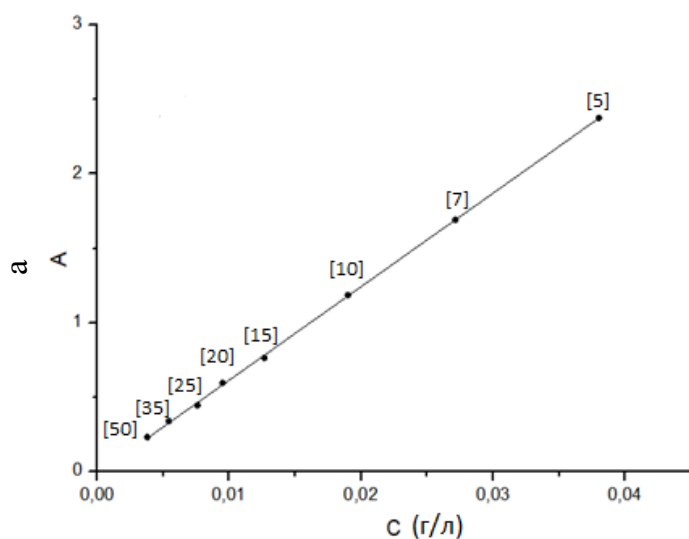


Рисунок 9 Спектрофотометрическая калибровочная зависимость по λ_2

2.4.3.2 Построение градуировочной зависимости плотности от концентрации

Одним из способов определения концентрации может служить анализ плотности раствора образца. Как и в спектрофотометрическом методе анализа, метод плотнометрии требует предварительного построения градуировочной

зависимости плотности от концентрации. Как и в случае спектрофотометрии, в случае плотнометрического анализа ожидается линейная зависимость плотности от концентрации. Однако, плотность суспензий в первом приближении не будет зависеть от размеров полученных частиц, что делает этот метод более универсальным для исследования монослоев одного состава, полученных в разных условиях. Анализ плотностей суспензии при различном разбавлении осуществлялся на лабораторном плотномере DMA 5000 М (точность измерений $5 \cdot 10^{-6}$ г/см³). Суспензия с известной концентрацией была разбавлена в 2, 5, 10, 20 и 25 раз. Также была снята суспензия без разбавления и растворитель 0,004М ТВАОН. По полученным результатам построена зависимость плотности от содержания (г/см³) (Рисунок 10).

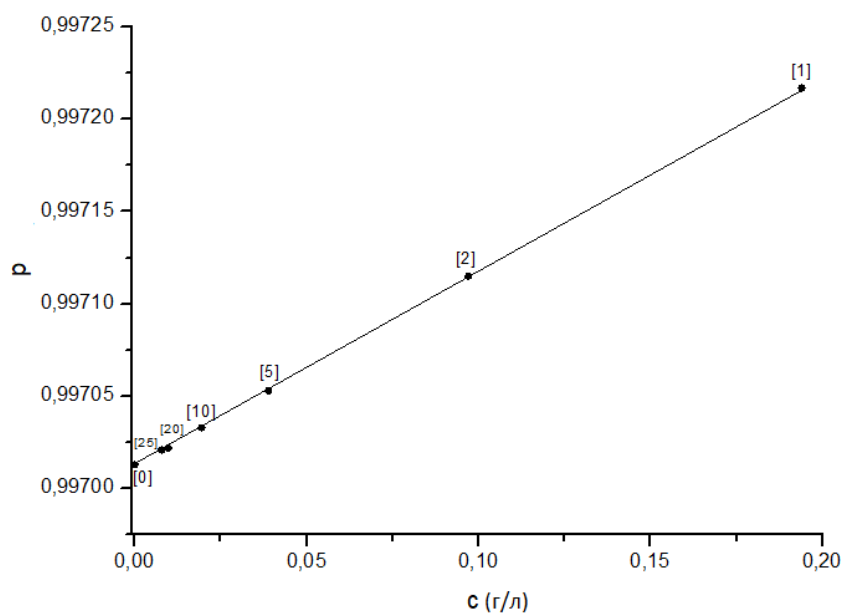


Рисунок 10 Зависимость плотности от содержания наночастиц в г/см³

3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$

3.1.1. Керамический синтез

Для идентификации полученного соединения был проведен рентгенофазовый анализ, дифрактограмма синтезируемого соединения сравнивалась с дифрактограммой взятой из статьи [11]. По данным рентгенофазового анализа (Рисунок 11) можно сделать вывод о том, что по описанной методике удалось получить целевое соединение $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$.

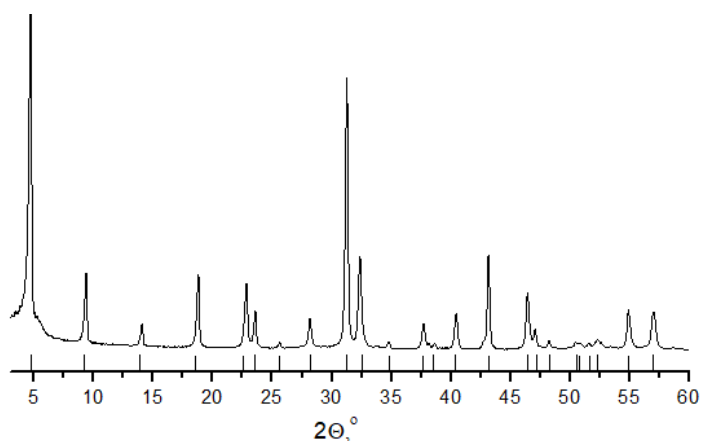


Рисунок 11 Дифрактограмма соединения, синтезированного керамическим методом. Чертами отмечены рефлексы от $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$, полученного в статье [11]

3.1.2. Синтез в расплаве

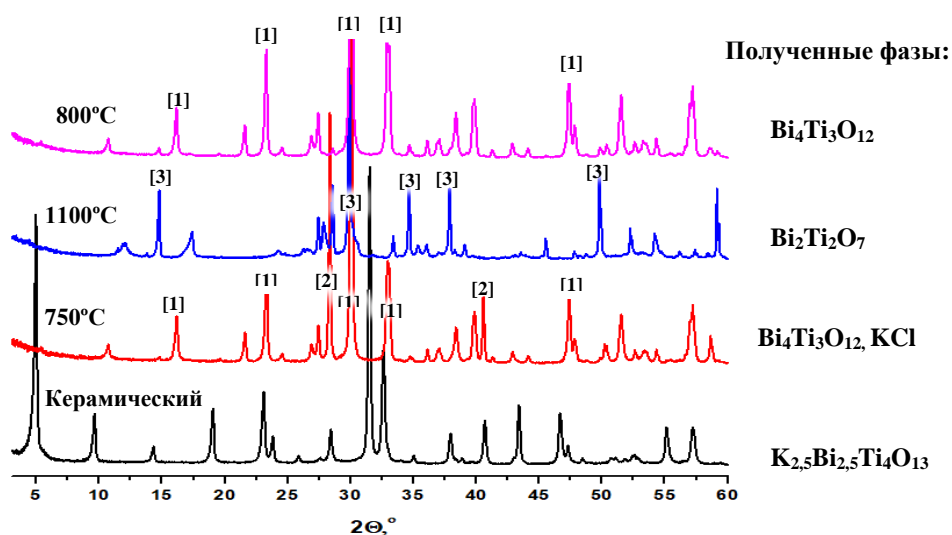
3.1.2.1 Синтез во флюсе KCl

Было проведено две серии опытов по синтезу $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ во флюсе KCl- с использованием шихты из KCl и шихты из KNO_3 , как в керамическом синтезе. Опыты проводились при температурах 750°C, 800°C и 1100°C.

Идентификация полученных образцов осуществлялась методом рентгенофазового анализа путем сравнения дифрактограмм с дифрактограммой образца, полученного керамическим методом, а также с базой данных.

Рассмотрим первую часть опытов во флюсе KCl- с использованием шихты из KCl. По данным рентгенофазового анализа (Рисунок 12) было установлено, что при

температурах синтеза 750-800°C образуется трехслойный титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, который, вероятно, является неустойчивым при дальнейшем повышении температуры. При температуре 1100°C другой титанат висмута- $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.



[1]- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, [2]- KCl, [3]- $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Рисунок 12. Данные РФА, шихта из KCl во флюсе KCl

Во второй части проводились опыты во флюсе KCl с шихтой из KNO_3 . Данные рентгенофазового анализа показали образование целевого продукта при использовании шихты из KNO_3 во флюсе KCl при 750°C и 800°C (Рисунок 13). Промытое соединение сравнивалось с гидратированной формой, прокаленное с дегидратированной. Стоит отметить, что так температура плавления KCl составляет 776°C, то в опыте при температуре 750°C расплав не образуется, и KCl представляет собой твердую среду, в которой происходит реакция.

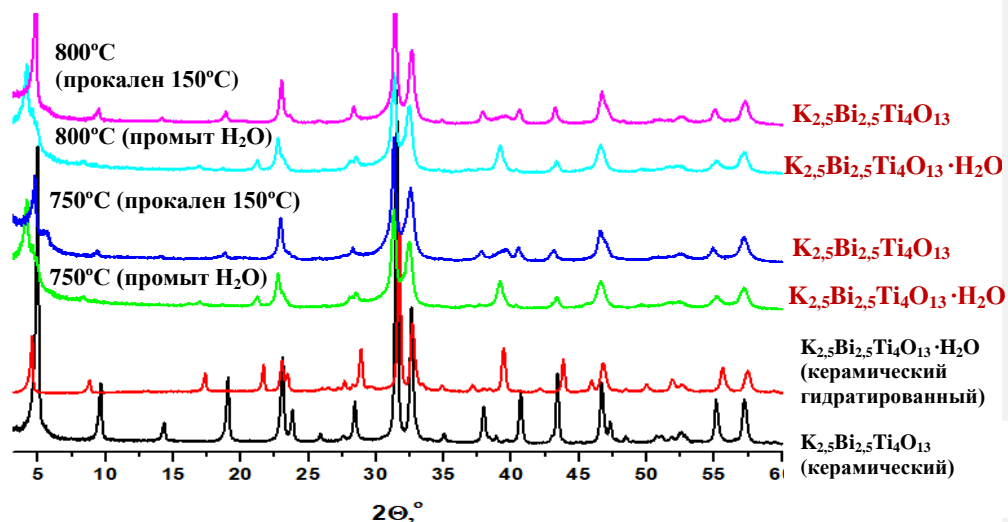


Рисунок 13 Данные РФА, шихта из KNO_3 во флюсе KCl

3.1.2.2 Синтез во флюсе K_2SO_4

Синтез во флюсе сульфата калия осуществлялся в двух вариантах - с использованием шихты из KCl и шихты из KNO_3 . Так как температура плавления сульфата калия составляет $1069^\circ C$, а температуры проведения опытов $750^\circ C$ и $800^\circ C$ существенно ниже, то разницы в результатах опытов между этими температурами не ожидается. Таким образом, опыты при $800^\circ C$ не проводились, температуры синтезов составили $750^\circ C$ и $1100^\circ C$.

В первой части опытов, при использовании шихты из KCl , данные рентгенофазового анализа (Рисунок 14) свидетельствуют о том, что целевое соединение получить не удалось. При температуре $750^\circ C$ образуется трехслойный титанат $Bi_4Ti_3O_{12}$, аналогичный продукт получался в опытах с флюсом KCl и шихтой из KCl . Это может говорить о том, что использование в качестве поставщика ионов K^+ только хлорид калия или его комбинацию с сульфатом нецелесообразно. При температуре $1100^\circ C$ установить фазовый состав продукта реакции не удалось.

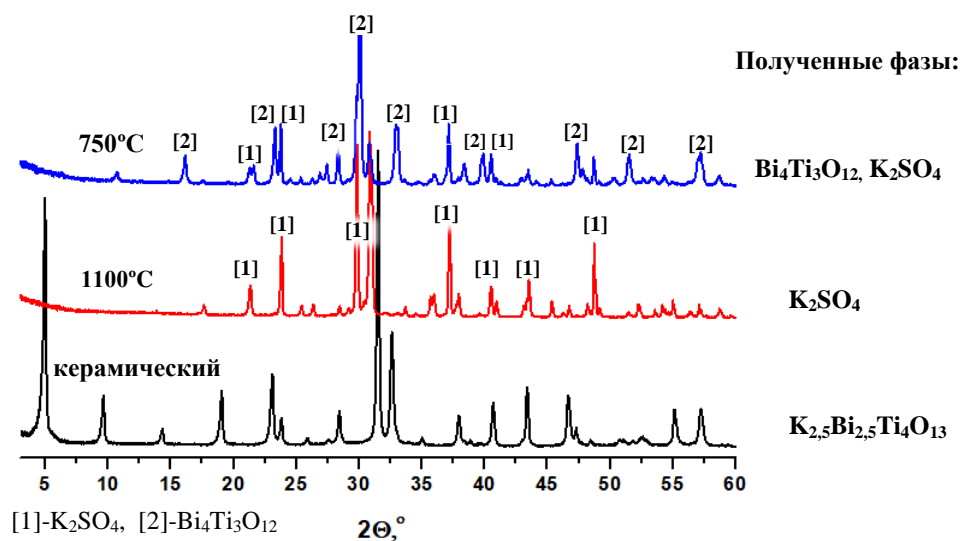


Рисунок 14 Данные РФА, шихта из KCl во флюсе K_2SO_4

Во второй части опытов, при использовании шихты из KNO_3 удалось получить целевое соединение $\text{K}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ при температуре 750°C (Рисунок 15). При этом образовавшийся оксид лучше закристаллизован и имеет более узкие пики по сравнению с образцом, полученным во флюсе KCl . Также можно сделать вывод, что наличие в составе шихты нитрата калия оказывает решающее влияние на образование $\text{K}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$.

При температуре 1100°C образуется смесь титанатов, что может свидетельствовать о неустойчивости оксида $\text{K}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ при данной температуре.

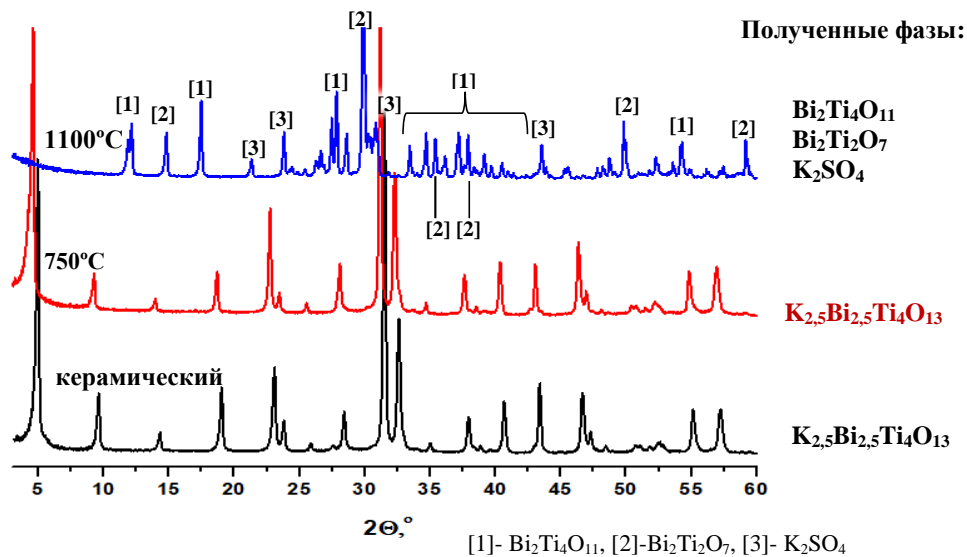
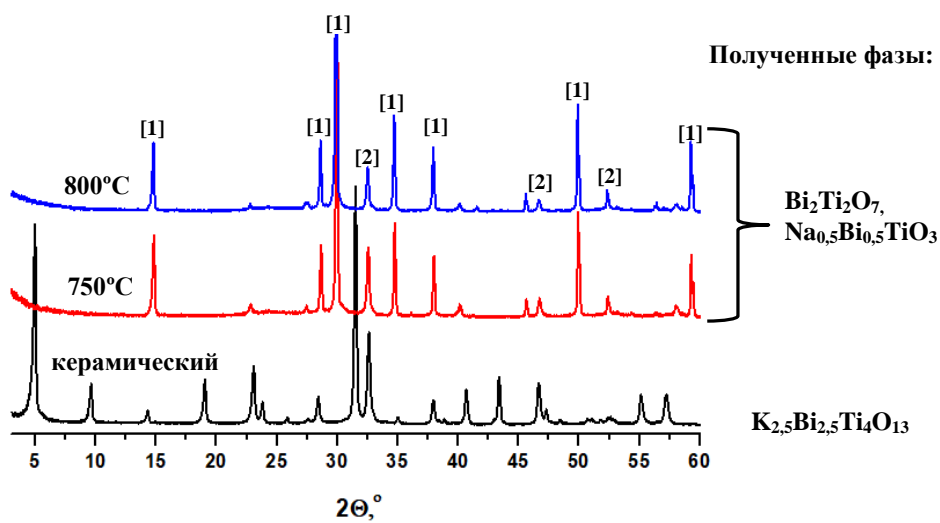


Рисунок 15 Данные РФА, шихта из KNO_3 во флюсе K_2SO_4

3.1.2.3 Синтез во флюсе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Для определения влияния катионов, входящих в состав флюса на формирование продуктов реакции была выбрана соль, содержащая катионы натрия- тетраборат натрия. Также были проведены две серии опытов с использованием разной шихты. Синтезы при 1100°C не проводились, так как ранее было показано, что при этой температуре оксид $\text{K}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ не образуется.

В первой части опытов с использованием шихты из KCl по данным рентгенофазового анализа при температурах 750°C и 800°C образуется два соединения- BiTi_2O_7 и $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (Рисунок 16).

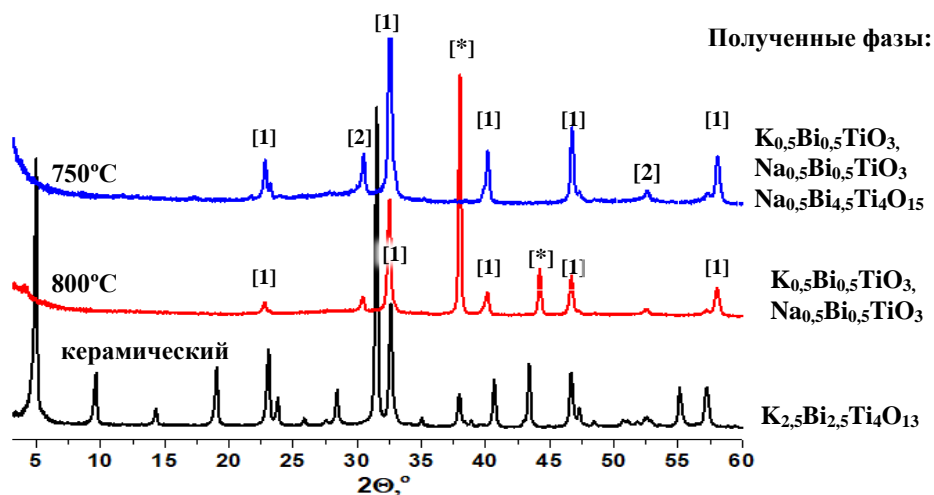


[1]- $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, [2]- $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Рисунок 16 Данные РФА, шихта из KCl во флюсе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Во второй части, при использовании шихты из KNO_3 также не удалось получить целевое соединение. Данные рентгенофазового анализа (Рисунок 17) показывают образование смеси оксидов, содержащих катионы калия и натрия.

По результатам опытов можно сделать вывод о нецелесообразности использования в качестве флюса соли с катионом другого металла, в данном случае натрия, так как может происходить встраивание других катионов в структуру.



[1]- $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ / $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, [2]- $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$, [*]- неизвестная фаза

Рисунок 17 Данные РФА, шихта из KNO_3 во флюсе $Na_2V_4O_7$

3.1.3. Результаты гидротермального синтеза

Для идентификации полученных образцов был использован рентгенофазовый анализ. Так как образцы промывались водой и впоследствии не прокаливались, сравнение проводилось с дегидратированной формой и гидратированной формой $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \cdot nH_2O$.

Данные рентгенофазового анализа (Рисунок 18) показывают образование соединения состава $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ во всех опытах. В двух опытах, при температуре 200°C образовывались другие побочные соединения - $Bi_{12}Ti_{20}O_{40}$ и $Bi_4Ti_3O_{12}$. Таким образом, получить соединение $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ гидротермальным методом в данных условиях не удалось.

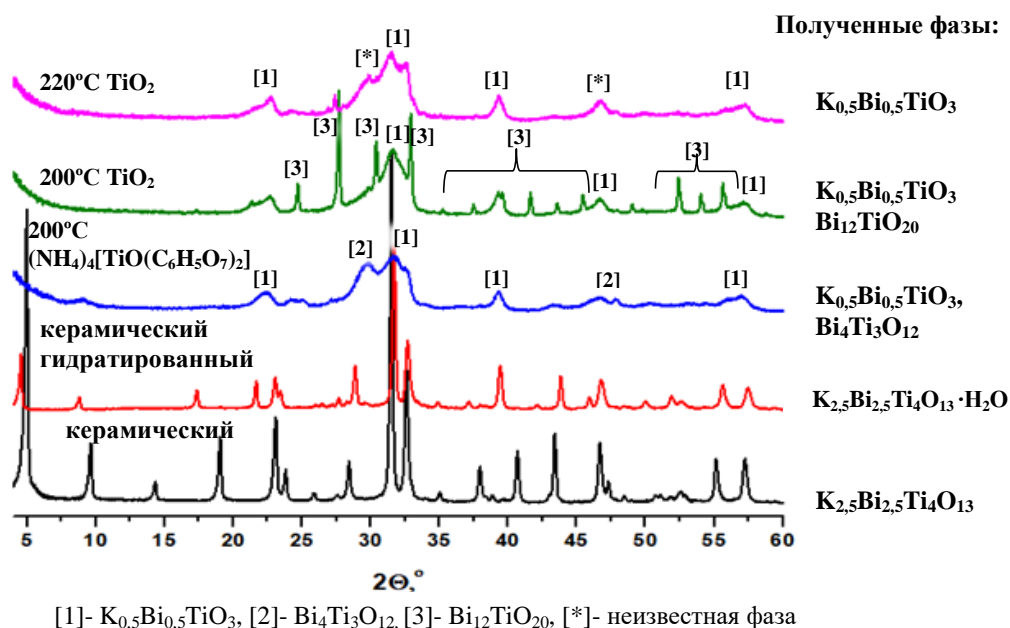


Рисунок 18 Данные рентгенофазового анализа для гидротермального синтеза

3.1.4. Результаты золь-гель синтеза

Для идентификации полученных образцов использовался метод рентгенофазового анализа. Дифрактограммы полученных образцов сравнивались с дифрактограммой перовскитоподобного оксида, полученного керамическим методом. По данным рентгенофазового анализа (Рисунок 19) можно сделать вывод, что при использовании в качестве титансодержащего соединения буюксид титана получить целевое соединение не удалось. В данных опытах образуется смесь веществ- титаната висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$, оксида титана и неопознанной фазы.

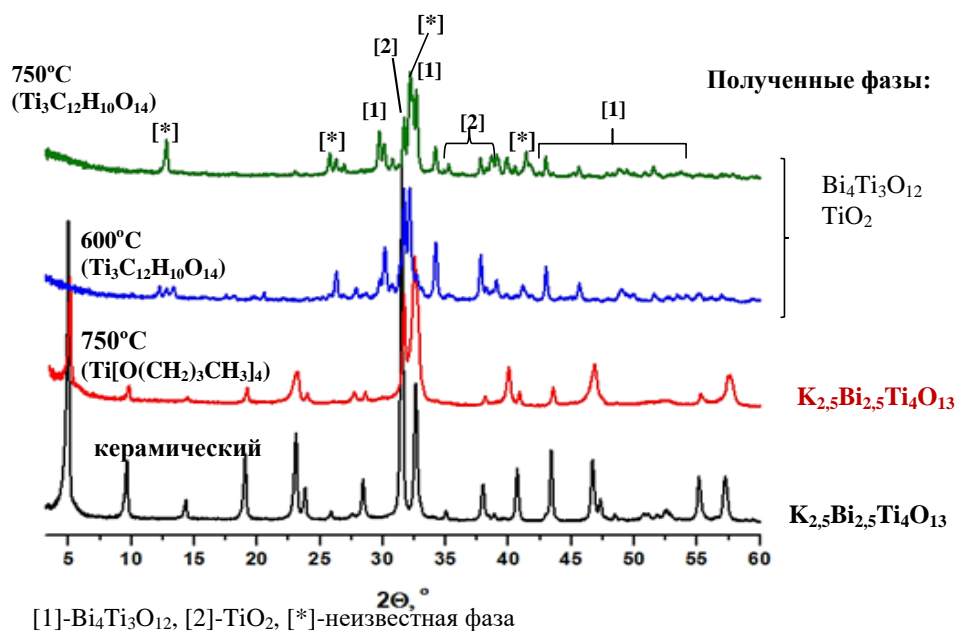


Рисунок 19. Данные рентгенофазового анализа для золь-гель синтеза

3.1.5. Сравнение морфологии $\text{K}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$, полученного разными методами

Как правило, для синтеза слоистых перовскитоподобных оксидов применяют высокотемпературный керамический синтез, однако такой метод не позволяет контролировать размер частиц. В то же время, золь-гель синтез позволяет получать пористые материалы с большой удельной поверхностью. Синтез в расплавах солей приводит к образованию хорошо кристаллизованных частиц с приемлемым размером и морфологией. Гидротермальный метод позволяет получать керамические материалы в относительно мягких условиях, контролируя размер частиц, морфологию и степень агломерации.

Целевое соединение удалось получить тремя разными методами- керамическим, золь-гель методом и в расплаве KCl и K_2SO_4 . При этом дифрактограмма соединения, полученного золь-гель методом, имеет более широкие пики по сравнению с дифрактограммой перовскита, полученного керамическим методом, что говорит о том, что золь-гель методом не удалось синтезировать хорошо закристаллизованные частицы. То же самое наблюдается при синтезе в расплаве KCl . Для определения метода, в котором образуются хорошо закристаллизованные

частицы правильной пластинчатой формы, была использована сканирующая электронная микроскопия.

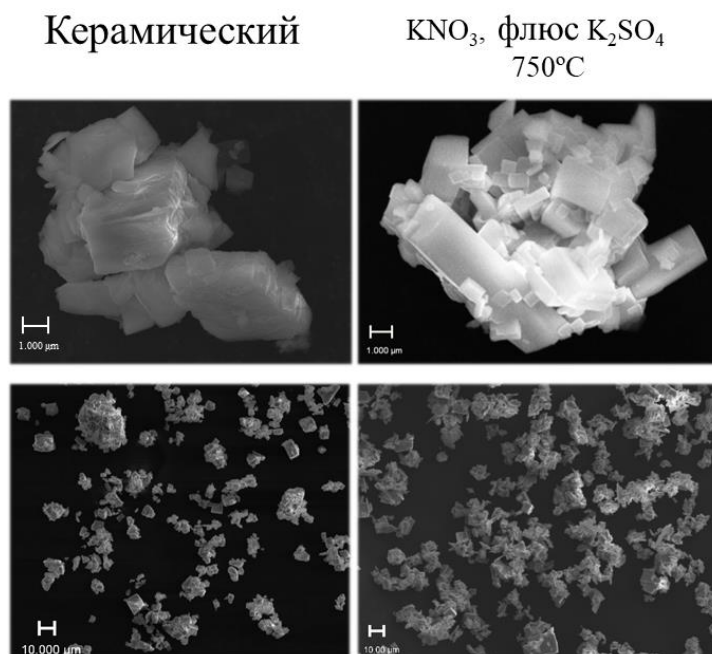


Рисунок 20. Данные СЭМ для керамического синтеза и синтеза в расплаве

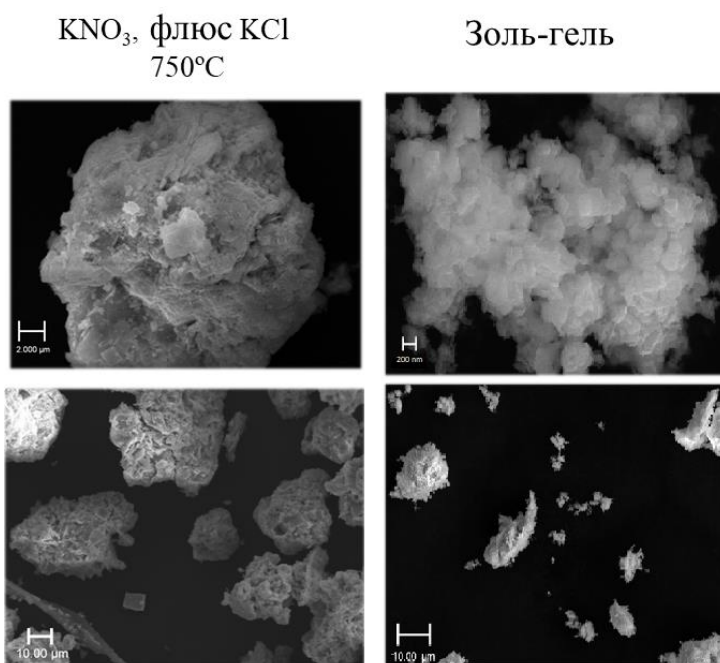


Рисунок 21. Данные СЭМ для синтеза в расплаве и золь-гель метода

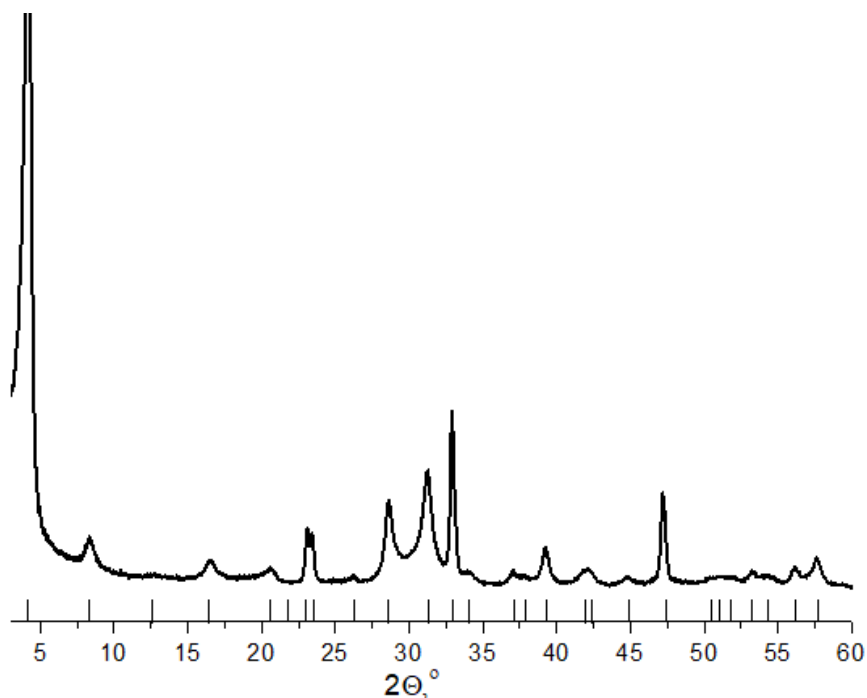


Рисунок 23 Данные рентгенофазового анализа для протонированной формы. Чертами отмечены рефлексы от образца $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$, полученного в статье [13]

По данным рентгенофазового анализа было установлено, что в результате проведенного опыта действительно была получена протонированная гидратированная форма состава $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

3.3. Интеркаляция моноэтаноламина

3.3.1. Интеркаляция моноэтаноламина в $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Интеркаляция моноэтаноламина в протонированную гидратированную производную осуществлялась при нагреве 60°C и без нагревания, также варьировались концентрации этаноламина: 50%, 90% и 100%. Отдельно проводился гидротермальный опыт (НТ) с безводным раствором при температуре 100°C и опыт в таких же условиях, но с использованием протонированной дегидратированной формы, для исследования процессов сорбции МЕА.

Для идентификации соединений, полученных при интеркаляции МЕА в $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ был использован метод рентгенофазового анализа.

Сравнение проводилось с исходной протонированной гидратированной формой (НКВТ·Н₂О) и с дегидратированной (НКВТ), так как при повышенных температурах вместо процесса интеркаляции могла протекать дегидратация. Также методом РФА исследовали образец, полученный после интеркаляции МЕА в протонированную дегидратированную в гидротермальных условиях (НТ-дегидрат). По результатам РФА- анализа (Рисунок 24) можно отметить, что в случае образцов, полученных при низких концентрациях (образцы, полученные при 50% 25°C, 90% 25°C и 50% 60°C) заметных изменений в дифрактограмме в сравнении с НКВТ·Н₂О не наблюдается. Смещение первого пика в дифрактограммах этих образцов также не наблюдается, что может говорить о том, что процесс интеркаляции не прошел, как и процесс дегидратации. В случае более жестких условий (образцы, полученные при 100% 25°C, 100% 60°C и 100% 100°C) получается фаза с меньшим параметром решетки, но при этом фаза отличается от НКВТ. Образец, полученный в условиях 90% раствора МЕА при 60°C похож на смесь дифрактограмм двух типов образцов, описанных выше.

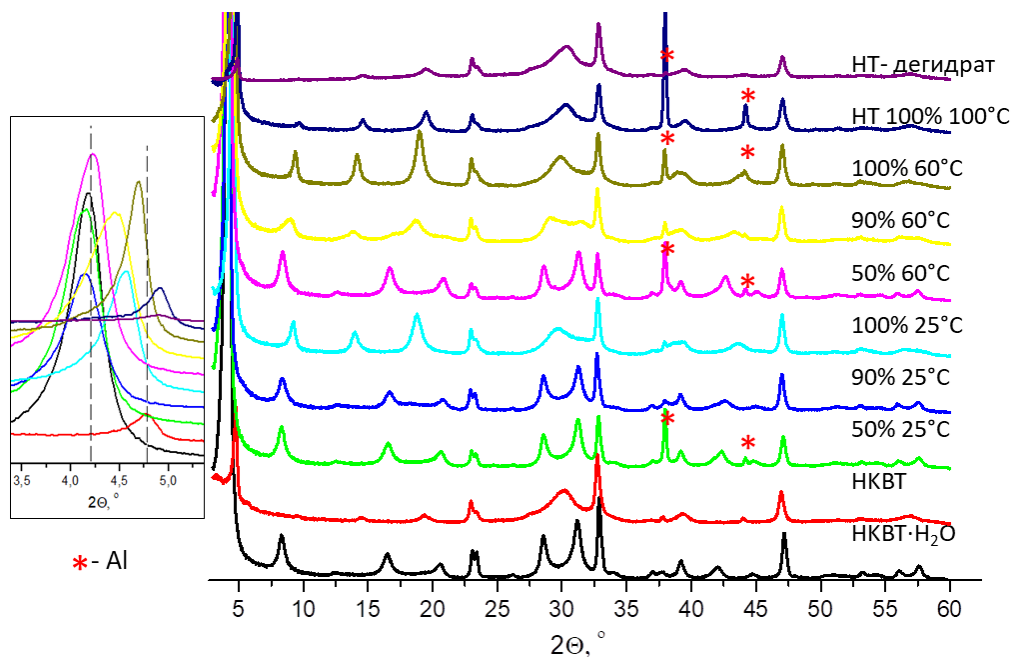


Рисунок 24 Данные РФА, интеркаляция МЕА в НКВТ·Н₂О

Таким образом, основываясь только на методе РФА невозможно точно определить произошел процесс интеркаляции или нет, поэтому для дальнейшей интерпретации результатов обратимся к методу термогравиметрического анализа. Результаты термогравиметрического анализа (Рисунок 25) показывают резкое падение массы для двух образцов (образцы, полученные при 90% 25°C и при 100% 100°C в гидротермальных условиях) при низких температурах (до 100°C). Так как амины, и в частности МЕА могут сорбировать CO_2 из воздуха [20], то данная массопотеря может свидетельствовать о десорбции CO_2 . Образцы могут сорбировать CO_2 как при фильтрации, так и при самой съемке ТГ, так как съемка осуществлялась на автосэмплере. При этом во время цикла ТГ измерений все образцы находились на воздухе разное количество времени.

Интеркалированные производные оксида $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ достаточно устойчивые при нагревании. Так, например, бутиламинный интеркалят при нагревании до 450°C теряет массу, на участке от 450°C до 600°C наблюдается рост массы, вызванный окислением органики, и полное разложение происходит только по достижению температуры 800°C. Похожую картину можно наблюдать в трех образцах (образцы, полученные при 90% 25°C, 90% 60°C и 50% 60°C), где также есть набор массы на участке от 400-450°C до 850°C, где кривая ТГ выходит на плато. В случае образцов, полученных в условиях 100% МЕА, роста массы не наблюдается, образуются формы, которые разлагаются при низких температурах.

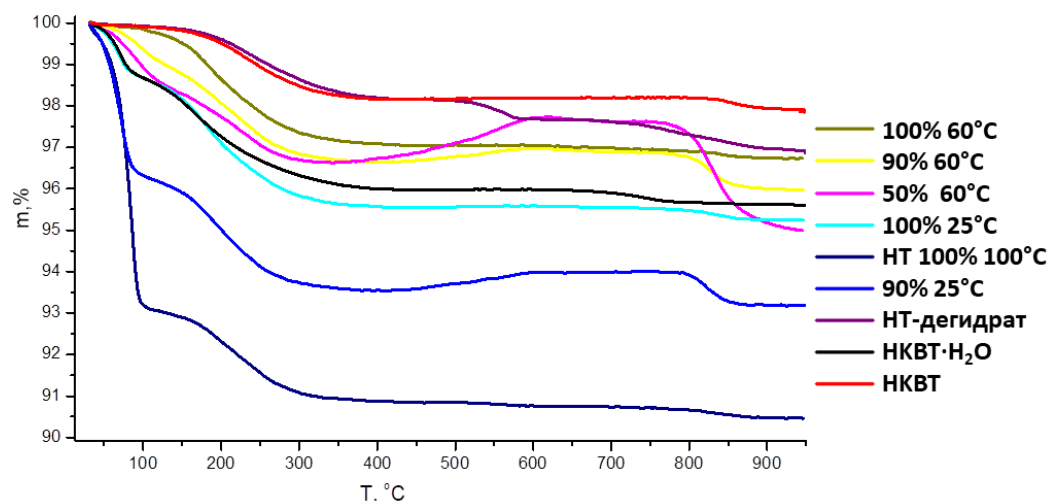


Рисунок 25 Данные термогравиметрии, интеркаляция МЕА в НКВТ·Н₂O

Так как результаты РФА не показывали изменений для образцов, полученных в условиях 90% 25°C и 50% 60°C, а данные ТГ, наоборот, свидетельствовали о возможности наличия в них органики, для дальнейшей интерпретации результатов интеркаляции использовался меток ИК-спектроскопии.

Результаты ИК-спектроскопии (Рисунок 26) показывают присутствие аминок спирта во всех образцах, кроме опыта по сорбции МЕА в НКВТ, что указывает на практически полное удаление адсорбированной органики после промывания образцов ацетоном. Присутствие аминок спирта подтверждает наличие полос валентных колебаний С-Н- группы (2875, 2960 см^{-1}), валентных колебаний О-Н группы(3200-3650 см^{-1}) и валентных колебаний С-N группы (1030-1080 см^{-1}). Полосы в диапазоне 1250-1750 см^{-1} соответствуют спектру поглощения МЕА с адсорбированным CO_2 , описанному в статье [20].

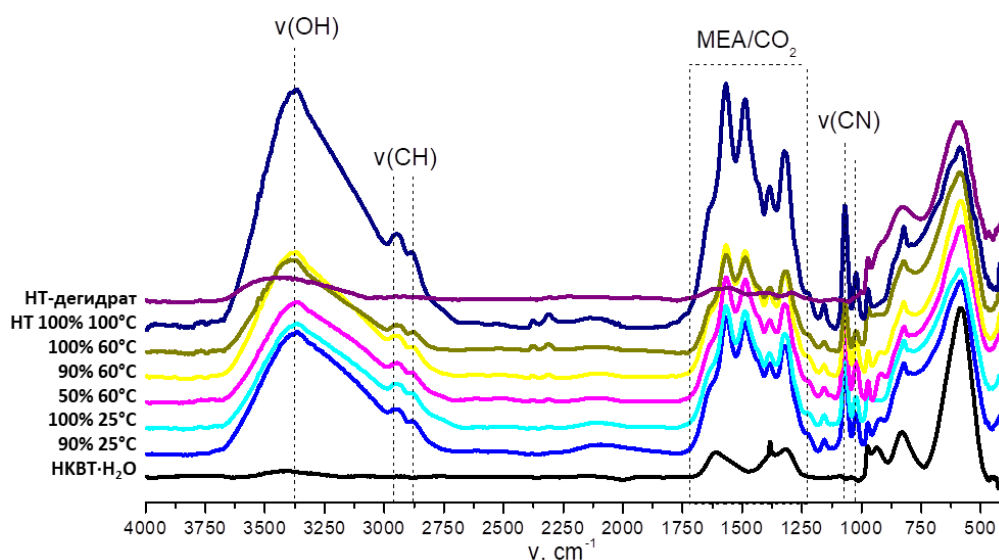


Рисунок 26 Данные ИК, интеркаляция МЕА в НКВТ·Н₂О

Два образца, которые показали рост массы на термогравиметрической кривой, исследовались методом С,Н,Н- анализа. Результаты С,Н,Н- анализа показывают наличие углерода и азота в образцах (Таблица 8). Однако соотношения азота и углерода показывают завышенное (по сравнению с углеродом) значение азота, что может быть вызвано несовершенством метода или присутствием остаточного азота в протонированной форме.

Таблица 8 Данные C,H,N- анализа

Образец	N%	C%	H%
НКВТ·Н ₂ О+ МЕА(50% 60°С)	2,850	3,640	-
	2,810	3,700	-
НКВТ·Н ₂ О+ МЕА(НТ 100% 100°С)	2,630	3,750	-
	2,460	3,320	-

Таким образом, по совокупности всех методов анализа можно говорить о протекании интеркаляции МЕА в НКВТ·Н₂О в условиях малых концентраций, в присутствии воды и при невысоких температурах (образцы, полученные в условиях 50% 60°С, 90% 60°С и 90% 25°С). При синтезе в условиях 100% МЕА также протекает интеркаляция, но образуются малоустойчивые формы

3.3.2. Интеркаляция моноэтаноламина в $\text{H}_2\text{K}_{0,5}\text{Vi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13} \times \text{MeNH}_2$

Интеркаляция моноэтаноламина в метиламинную производную осуществлялась при нагреве 60°С и без нагревания, также варьировались концентрации этаноламина: 50%, 90% и 100%. Отдельно проводился гидротермальный опыт (НТ) с безводным раствором при температуре 100 °С. Сравнение проводилось с метиламинной производной.

Результаты рентгенофазового анализа (Рисунок 27) не показывают существенных изменений на дифрактограммах, однако при рассмотрении первого пика можно отметить смещение рефлексов в область меньших углов во всех опытах, кроме опыта в гидротермальных условиях. Смещение пика в область меньших углов свидетельствует об увеличении параметра *c* решетки, что может происходить при замещении метиламина в межслоевом пространстве на более крупную молекулу МЕА.

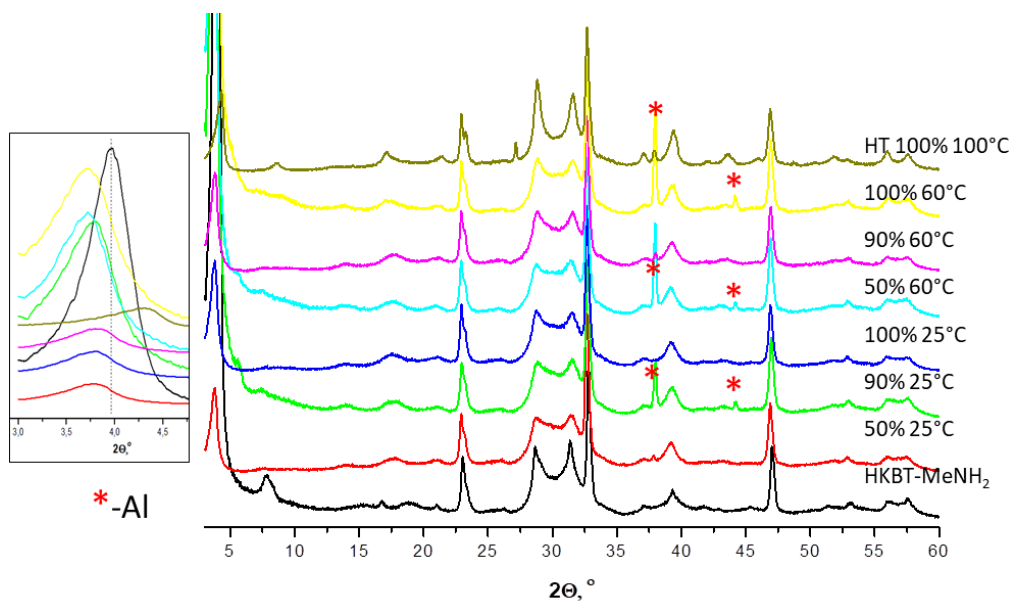


Рисунок 27. Данные РФА, интеркаляция МЕА в НКВТ×МеNH₂

Результаты термогравиметрического анализа (Рисунок 28) показывают, что кривая ТГ в случае с образцом, полученным в гидротермальных условиях, по форме похожа на исходную НКВТ×МеNH₂ но с меньшей массопотерей на всем промежутке. В совокупности с данными рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что в данном образце происходит частичная потеря воды и метиламина. Остальные опыты показывают больший набор массы по сравнению с исходным метиламинным соединением. Также рост массы происходит на более раннем участке, начиная с T= 300°C, тогда как у метиламинной рост начинается от 450°C. Вместе с тем меняется и форма ТГ-кривой, что в совокупности с данными рентгенофазового анализа доказывает образование моноэтаноламинного интеркалята во всех опытах, кроме гидротермального.

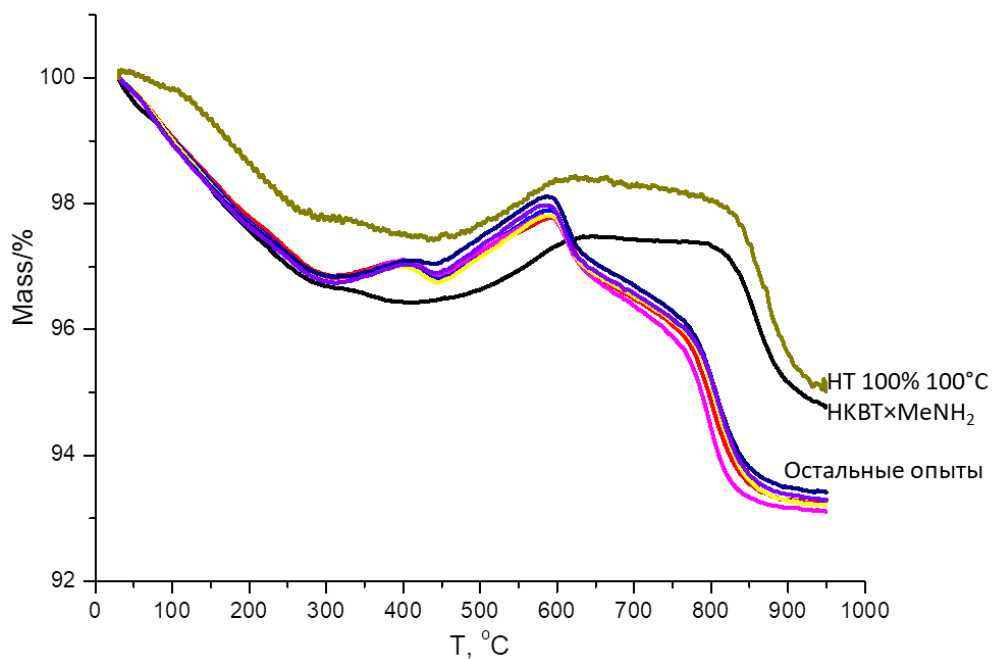


Рисунок 28 Данные термогравиметрии, интеркаляция MEA в НКВТ×MeNH₂

Для подтверждения протекания процесса интеркаляции были сняты ИК-спектры полученных образцов. Результаты ИК-спектроскопии (Рисунок 29) показывают присутствие аминоспирта во всех образцах, кроме образца, полученного в гидротермальных условиях. Присутствие аминоспирта подтверждается появлением новых полос в диапазоне 3200-3650 см⁻¹, отвечающим валентным колебаниям О-Н группы, а также появлением валентных колебаний С-N группы (1030-1080см⁻¹). Полосы в диапазоне 1250-1750 см⁻¹ соответствуют спектру поглощения MEA с адсорбированным CO₂.

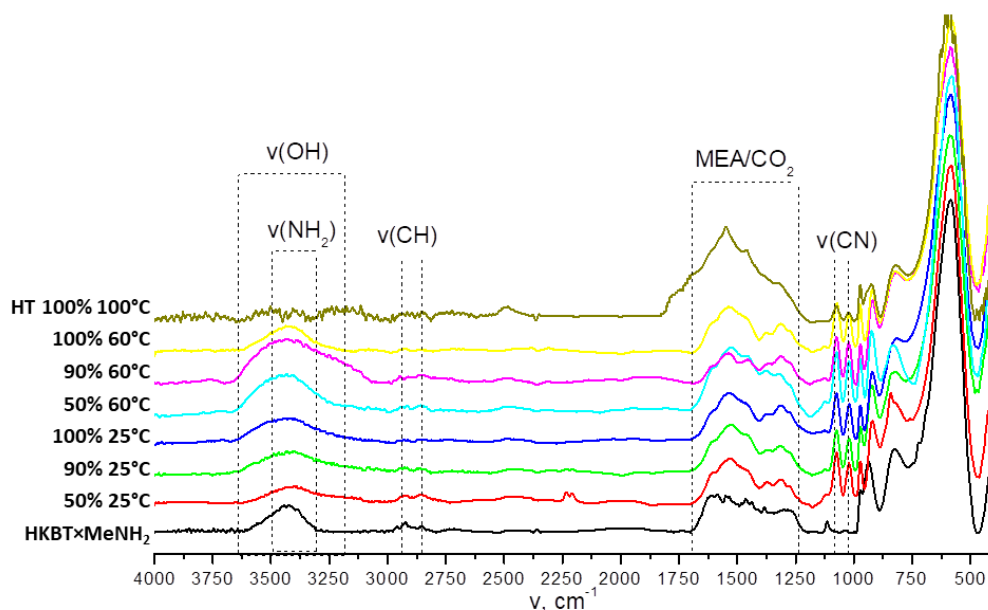


Рисунок 29 Данные ИК, интеркаляция МЕА в НКВТ×МеNH₂

По данным трех методов анализа можно сделать вывод, что вне зависимости от температуры и концентрации органического компонента, в условиях обычного лабораторного синтеза процесс интеркаляции моноэтаноламина проходит успешно.

3.3.3. Интеркаляция моноэтаноламина в $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13} \times \text{BuNH}_2$

Интеркаляция моноэтаноламина в бутиламинную производную осуществлялась при нагреве 60°C и без нагревания, также варьировались концентрации этаноламина: 50%, 90% и 100%. Отдельно проводился гидротермальный опыт (НТ) с безводным раствором при температуре 100°C. Сравнение проводилось с бутиламинной производной.

По результатам РФА-анализа (Рисунок 30) можно увидеть, что дифрактограммы образцов, полученных при 90% 25°C, 100% 60°C и 100% 100°C (НТ) в сравнении с бутиламинной производной не изменились, также практически нет смещения первого пика. Дифрактограммы остальных образцов изменились, что может говорить об образовании новой фазы. Смещение первых пиков в область больших углов может говорить о частичном удалении воды и бутиламина из межслоевого пространства или же о замене бутиламина на моноэтаноламин.

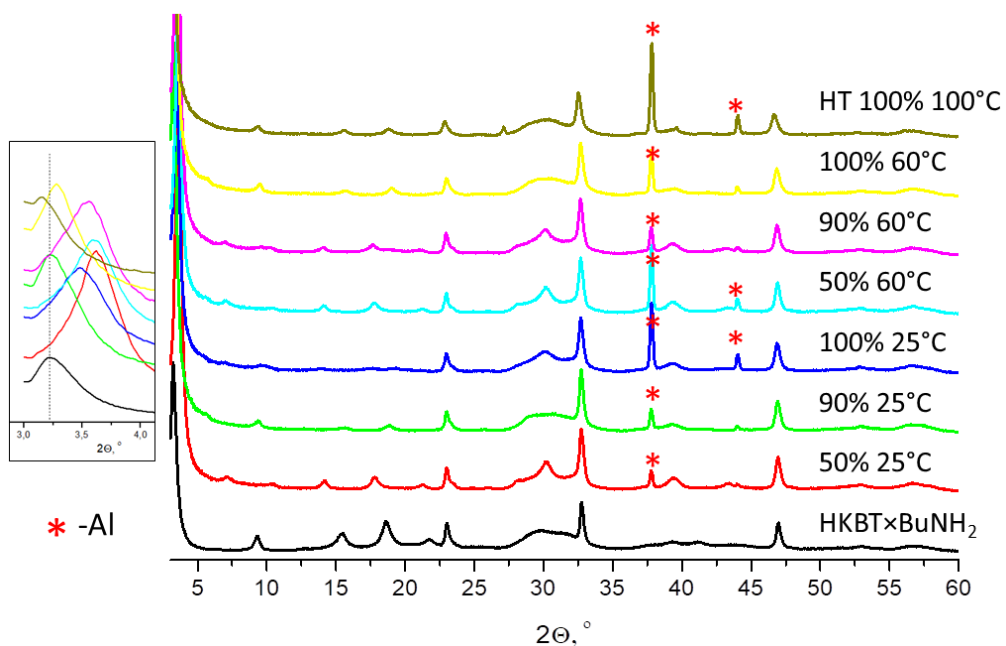


Рисунок 30 Данные РФА, интеркаляция МЕА в НКВТ·BuNH₂

По данным термогравиметрического анализа (Рисунок 31) видно, что во всех образцах есть область, в которой происходит рост массы ($T=450^{\circ}\text{C}$) и эта область совпадает с областью роста массы у бутиламинной производной [14]. В образцах, полученных при 50/90/100% 25°C и 50% 60°C наблюдается еще один рост массы в диапазоне $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$. Это согласовывается с результатами рентгенофазового анализа, по результатам которого для этих образцов наблюдается меньший параметр решетки c .

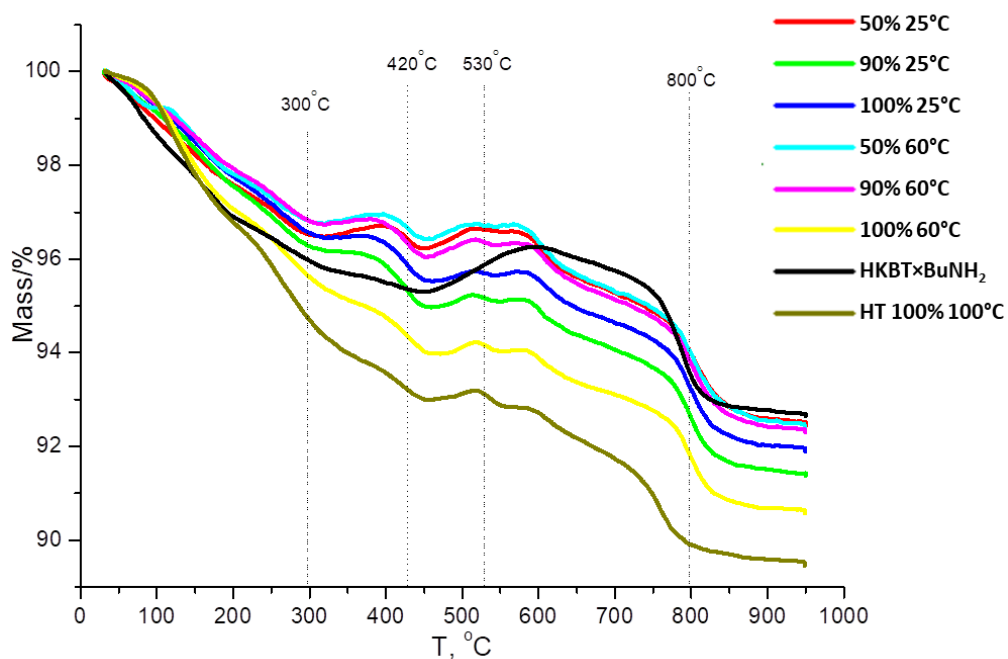


Рисунок 31 Данные термогравиметрии, интеркаляция MEA в НКВТ×BuNH₂

Для подтверждения успешного протекания процесса интеркаляции полученные образцы исследовались методом ИК- спектроскопии. Данные ИК- спектроскопии (Рисунок 32) показывают наличие полос, отвечающим валентным колебаниям О-Н группы ($3200-3650\text{ см}^{-1}$), наличие валентных колебаний С-N группы ($1030-1080\text{ см}^{-1}$). Полосы в диапазоне $1250-1750\text{ см}^{-1}$ соответствуют спектру поглощения MEA с адсорбированным CO₂ [20].

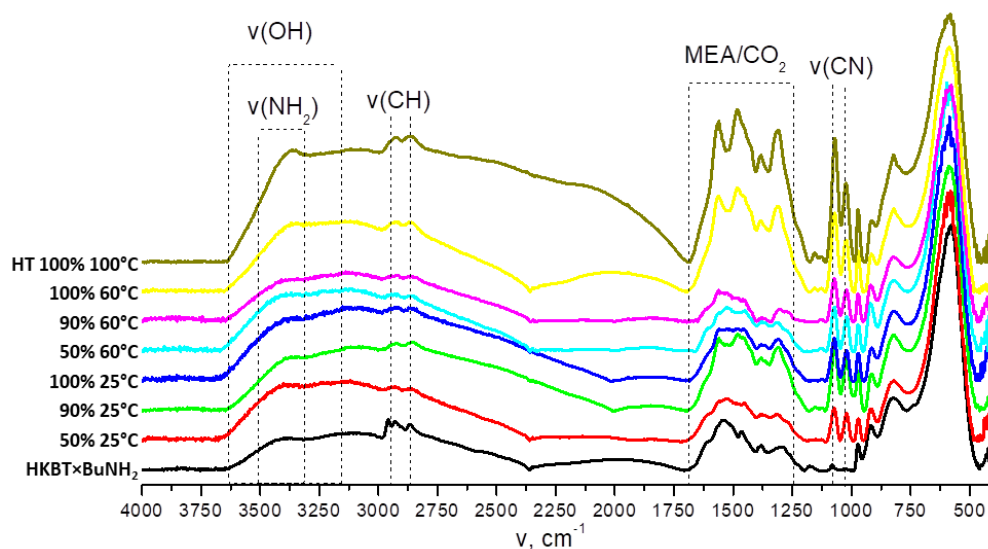


Рисунок 32 Данные ИК, интеркаляция МЕА в НКВТ·BuNH₂

Таким образом, по данным трех анализов можно заключить, что во всех опытах протекает интеркаляция моноэтаноламина в бутиламинную производную. В случае опытов, проводимых при условиях 50/90/100% 25°C и 50% 60°C количество интеркалируемого этаноламина меньше, чем в других опытах, на это указывает суммарная массопотеря по данным ТГ-анализа и относительные интенсивности пиков на ИК-спектрах.

3.4. Интеркаляция диметилэтанолamina

3.4.1. Интеркаляция диметилэтанолamina в $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Интеркаляция диметилэтанолamina в протонированную гидратированную производную осуществлялась при нагреве 60°C и без нагревания, также варьировались концентрации этаноламина: 50%, 90% и 100%. Отдельно проводился гидротермальный опыт (НТ) с безводным раствором при температуре 100 °C и опыт в таких же условиях, но с использованием протонированной дегидратированной формы, для исследования процессов сорбции DMAE.

Образцы, полученные при интеркаляции DMAE в НКВТ·H₂O исследовались методом рентгенофазового анализа. Сравнение проводилось с исходной протонированной гидратированной формой и с дегидратированной, так как при

повышенных температурах вместо процесса интеркаляции могла протекать дегидратация. Результаты РФА- анализа представлены на Рисунок 33:

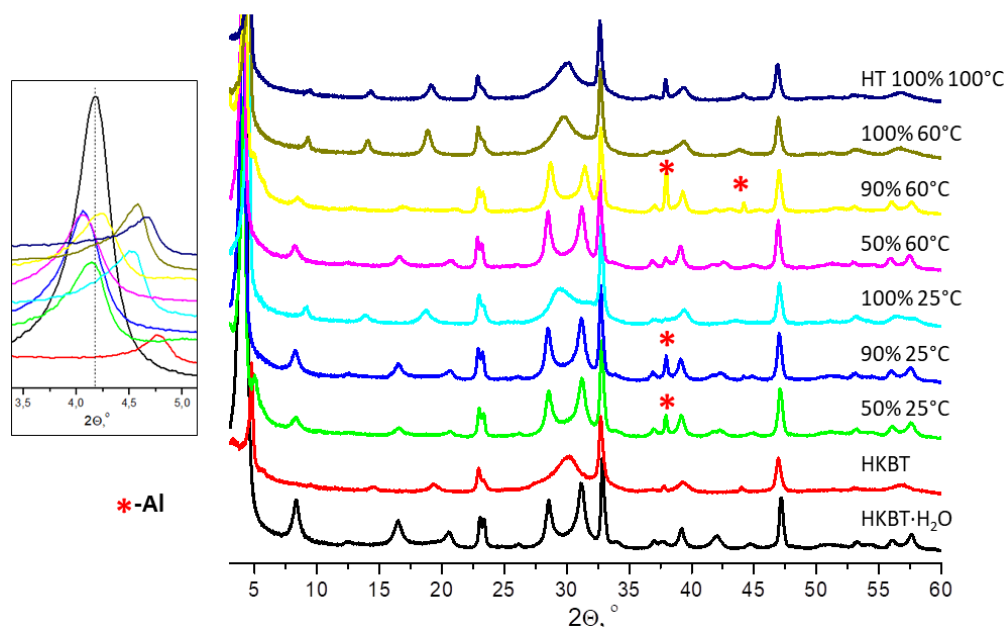


Рисунок 33 Данные РФА, интеркаляция DMAE в НКВТ

Дифрактограммы образцов, синтезированных из безводного DMAE совпадают с дифрактограммой дегидратированной формы, что может свидетельствовать о дегидратации образца. Однако положение их первых пиков лежит между пиками НКВТ·Н₂О и НКВТ, что может говорить о неполном протекании процесса. Дифрактограммы остальных образцов совпадают с дифрактограммой НКВТ·Н₂О. Положение первых пиков у образцов, получаемых при 90% 25°C и 50% 60°C немного смещены в малоугловую область. Для дальнейшей интерпретации результатов полученные образцы исследовались методом термogrавиметрии.

По данным термогравиметрии (Рисунок 34) образец, полученный из 50% раствора DMAE при нагревании медленно набирает массу на участке 300-600°C, что может свидетельствовать об окислении органики. При этом процент набранной массы составляет 0,25%, что говорит о небольшом количестве интеркалируемой органики. Образцы, чьи дифрактограммы были похожи на дегидратированную форму, при нагревании до 180°C ведут себя так же, как и дегидратированная

форма. ТГ-кривая образца, полученного при 25°C из 90% DMAE совпадает с кривой НКВТ·Н₂O, что означает отсутствие протекания интеркаляции. В образцах, полученных при 25°C из 50% DMAE и при 60°C из 90% DMAE вероятнее всего интеркаляция протекает в незначительных количествах.

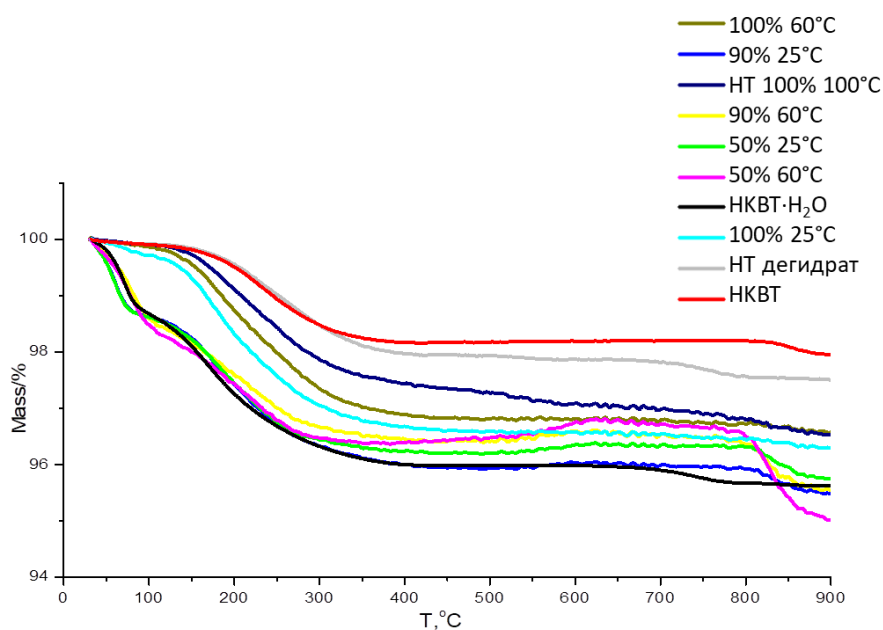


Рисунок 34 Данные термогравиметрии, интеркаляция DMAE в НКВТ

По данным ИК-спектроскопии (Рисунок 35) во всех образцах появились характерные полосы, отвечающие ОН и NH₂- колебаниям, за исключением образца, полученного при интеркаляции безводного DMAE в НКВТ в гидротермальных условиях (НТ-дегидрат). В ИК-спектрах образцов наблюдаются полосы, отвечающие валентным колебаниям О-Н группы (3200-3650 см⁻¹), валентным колебаниям NH₂-группы (3300-3500 см⁻¹) и валентным колебаниям С-Н- группы (2875, 2960 см⁻¹).

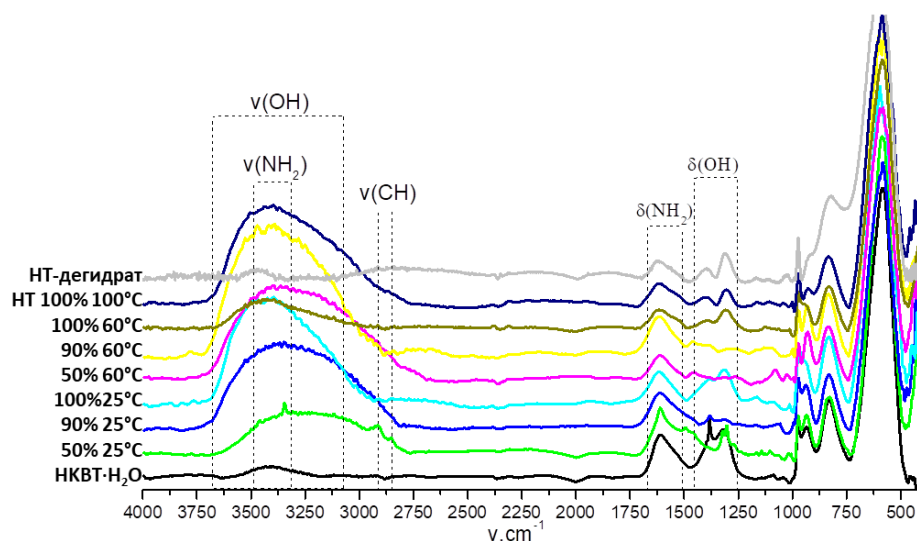


Рисунок 35 Данные ИК, интеркаляция DMAE в НКВТ

Таким образом, по совокупности трех методов анализа можно сказать, что при синтезе с безводным DMAE происходит частичная дегидратация исходной протонированной формы. В образцах, полученных при 25°C из 50% DMAE и при 60°C из 90% DMAE вероятнее всего интеркаляция протекает в незначительных количествах. В условиях 90% раствора DMAE при температуре 25°C интеркаляция не протекает.

3.4.2. Интеркаляция диметилэтанолamina в $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13} \times \text{MeNH}_2$

Интеркаляция DMAE в протонированную метиламинную форму осуществлялась при нагреве 60°C и без нагревания, также варьировались концентрации диметилэтанолamina: 50%, 90% и 100%. Отдельно проводился гидротермальный опыт (HT) с безводным раствором при температуре 100 °C. Сравнение проводилось с исходным метиламинным интеркалятом. Результаты рентгенофазового анализа (Рисунок 36) показывают, что в трех образцах, полученных из безводного DMAE меняется дифрактограмма и происходит смещение первого пика в область больших углов, что может означать протекание процесса дегидратации. В остальных образцах изменений дифрактограмм не произошло.

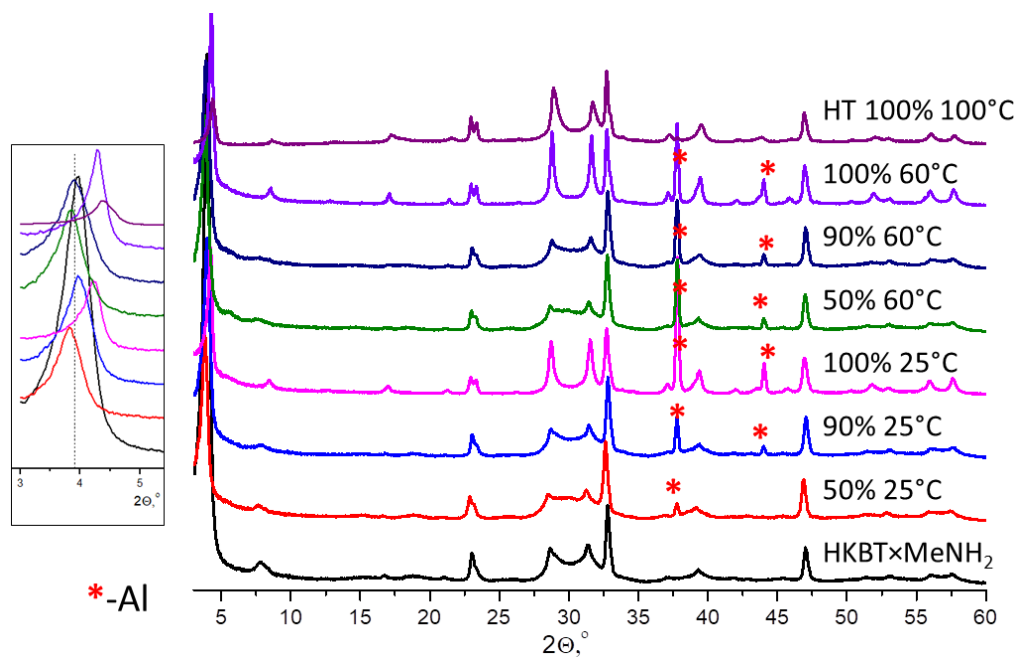


Рисунок 36 Данные РФА, интеркаляция DMAE в НКВТ×MeNH₂

По данным термогравиметрического анализа (Рисунок 37) образцы, в которых произошло уменьшение параметра c ячейки, по форме ТГ-кривых и массопотере совпадают с НКВТ×MeNH₂, за исключением образца, полученного в гидротермальных условиях. У него на всем температурном интервале до 600°C массопотеря меньше, чем у НКВТ×MeNH₂, что также можно объяснить меньшим содержанием в нем молекул воды и метиламина.

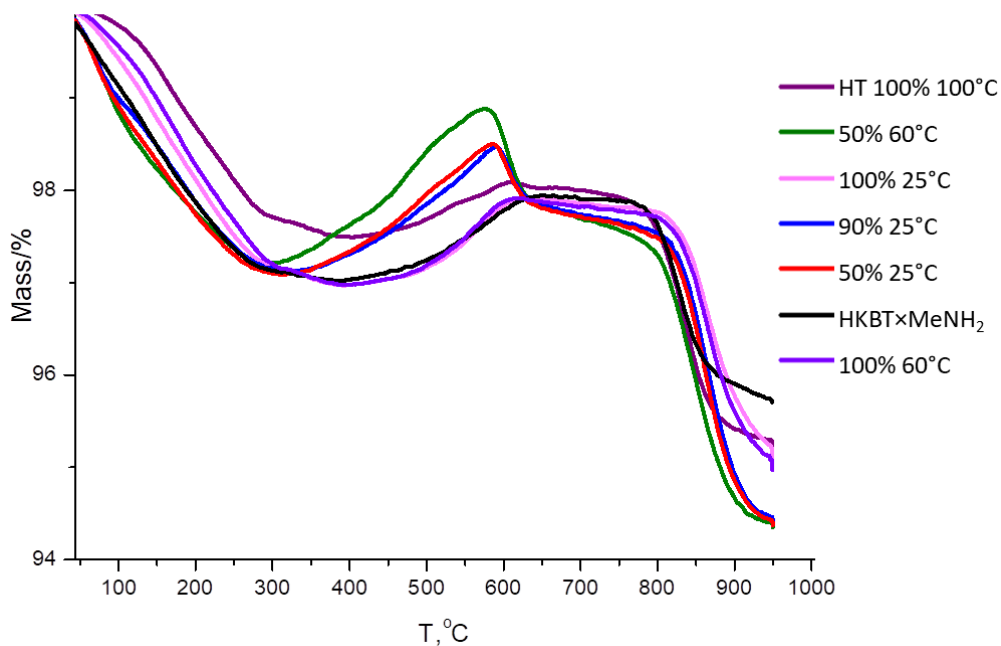


Рисунок 37 Данные термогравиметрии, интеркаляция DMAE в НКВТ×MeNH₂

По данным ИК-спектроскопии (Рисунок 38) изменения в спектрах произошли только у трех образцов – полученных из водных растворов DMAE. Об этом свидетельствует появление пика в области 1100cm^{-1} , что соответствует валентным колебаниям С-О связи в молекуле спирта.

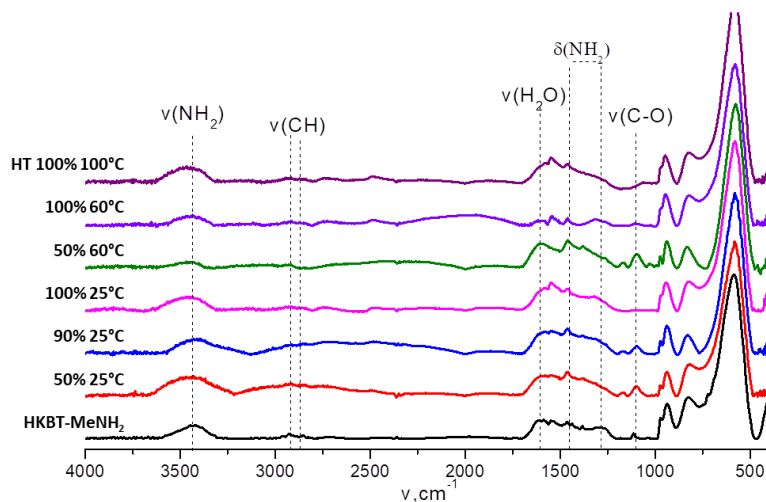


Рисунок 38 Данные ИК, интеркаляция DMAE в НКВТ-MeNH₂

Можно сделать вывод о влиянии воды на проведение реакции интеркаляции DMAE в НКВТ-MeNH₂ – при использовании безводного DMAE происходит дегидратация исходного соединения или же реакция не протекает вовсе. При проведении синтеза из водного раствора DMAE протекает процесс интеркаляции. Причем концентрация воды – 10 или 50% на количество внедряемой органики не влияет, в отличие от температуры. С увеличением температуры увеличивается и количество содержания DMAE в продукте.

3.4.3. Интеркаляция диметилэтанолamina в $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \times BuNH_2$

Интеркаляция DMAE в протонированную бутиламинную форму осуществлялась при нагреве 60°C и без нагревания, также варьировались концентрации диметилэтанолamina: 50%, 90% и 100%. Отдельно проводился гидротермальный опыт (НТ) с безводным раствором при температуре 100 °С. Сравнение проводилось с исходным бутиламинным интеркалятом.

Результаты РФА- анализа (Рисунок 39) показывают образование новых соединений во всех опытах. При этом первые пики на дифрактограммах всех образцов смещены в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния в структуре перовскита. Так как нельзя точно предсказать изменение параметра *c* ячейки при замене бутиламина на DMAE (поскольку это будет зависеть от ориентации молекул в межслоевом пространстве) использование данных рентгенофазового анализа в этом случае однозначно на интеркаляцию DMAE не указывает. Для дополнительной интерпретации результатов образцы исследовались методом термогравиметрического анализа.

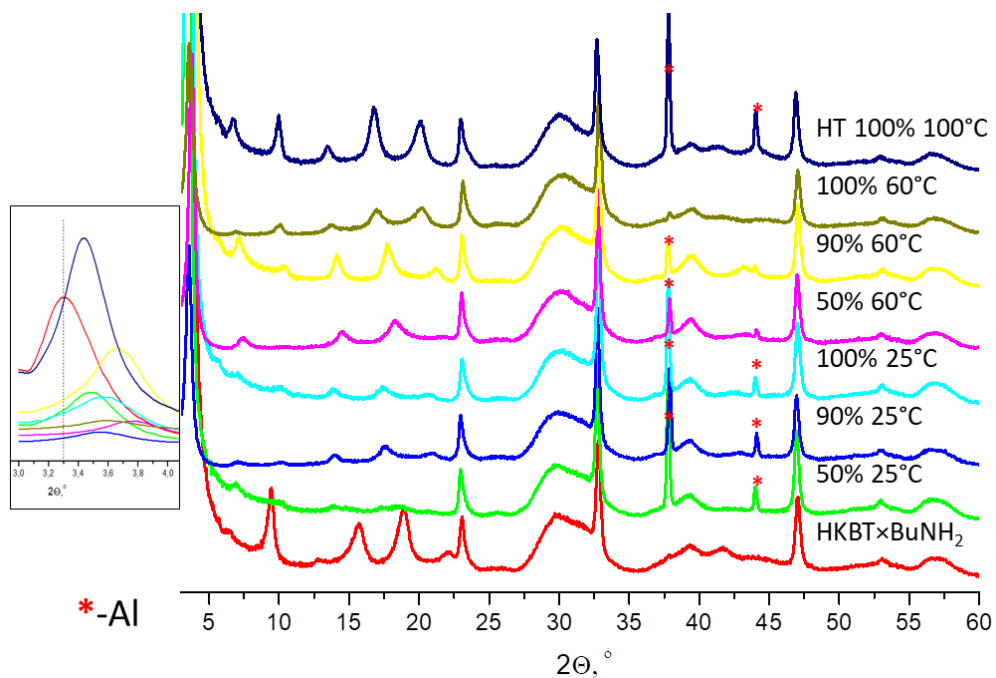


Рисунок 39 Данные РФА, интеркаляция DMAE в HKBTxBuNH₂

По данным термогравиметрического анализа (Рисунок 40) во всех образцах, кроме полученного в гидротермальных условиях, наблюдаются два участка набора массы. Первый находится в температурном интервале 280-380°C, второй в интервале 450-600°C и совпадает по форме и температурному интервалу с окислением бутиламина в бутиламинной производной.

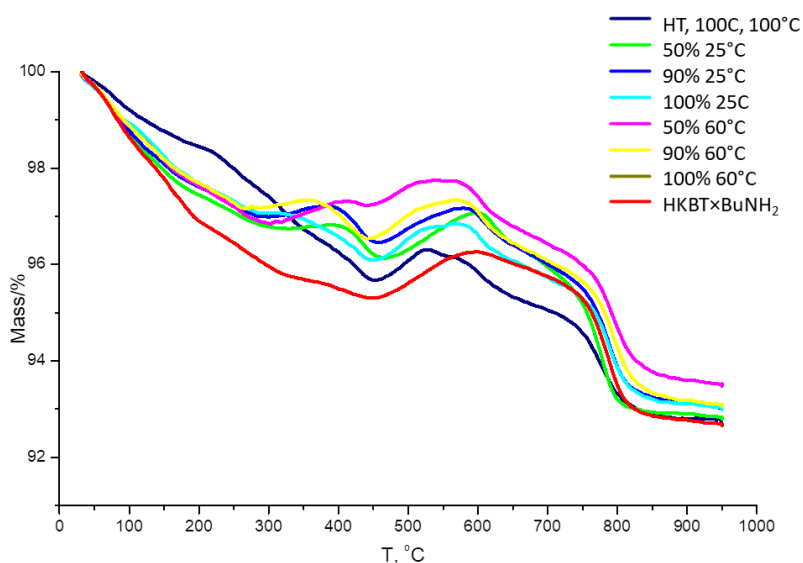


Рисунок 40 Данные термогравиметрии, интеркаляция DMAE в НКВТ×BuNH₂

Следовательно, можно сделать вывод, что при интеркаляции DMAE в условиях обычного лабораторного синтеза проходит успешно, вне зависимости от наличия и концентрации воды и температуры. В гидротермальных условиях вероятнее всего образуется форма, более устойчивая к температурному воздействию.

По данным ИК-спектроскопии (Рисунок 41) во всех образцах появились полосы, соответствующие валентным колебаниям С-О связи в молекуле спирта (1000-1260 см⁻¹). Также на интеркаляцию аминспирта указывает наличие валентных колебаний группы О-Н (3200-3650 см⁻¹). Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает протекание процесса интеркаляции DMAE в НКВТ×BuNH₂ во всех образцах.

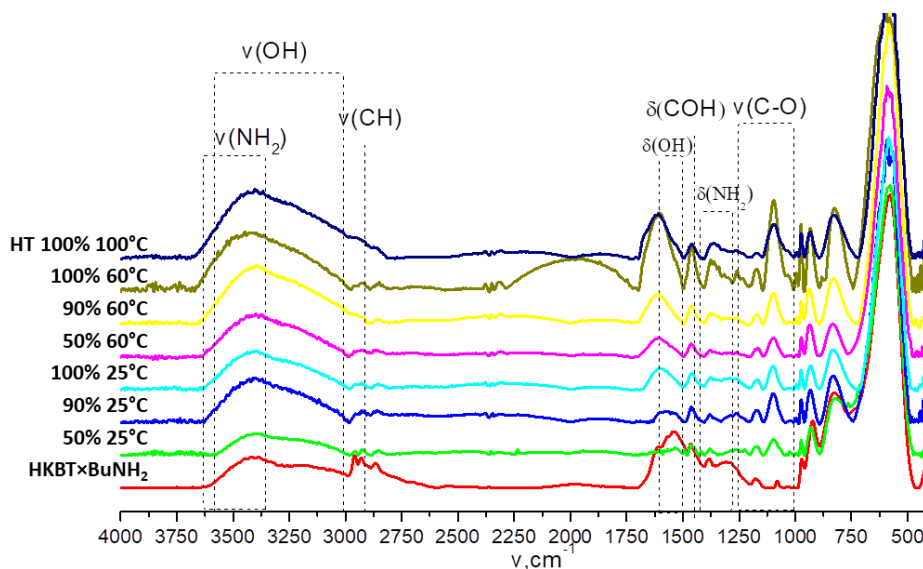


Рисунок 41 Данные ИК, интеркаляция DMAE в НКВТ-BuNH₂

3.5. Определение концентрации суспензии наночастиц на основе $\text{H}_2\text{K}_{0,5}\text{V}_{12,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13} \times \text{BuNH}_2$

Для определения концентрации суспензии, полученной при расщеплении интеркалированной формы слоистого перовскитоподобного было использовано два метода- гравиметрический метод и метод АЭС-ИСП. Метод АЭС-ИСП, хоть и является более экспрессным, однако показывает заниженные результаты по сравнению с гравиметрией: $C=0,152$ г/л – метод АЭС-ИСП и $C=0,194$ г/л – гравиметрический метод. Данное расхождение результатов может быть вызвано неполным растворением образца при кислотной обработке. Таким образом, при определении концентрации суспензии целесообразно использовать гравиметрический метод.

Для дальнейшего экспрессного определения концентрации суспензии наночастиц были построены градуировочные зависимости оптической плотности (спектрофотометрия) и плотности (плотнометрия) от концентрации суспензии, и в обоих случаях была получена линейная зависимость. Однако плотнометрический метод является более универсальным, так как подходит для исследования монослоев одного состава, полученных в разных условиях. Таким образом, если способ получения суспензии не меняется, то наиболее целесообразным является

использование спектрофотометрической зависимости, так как спектрофотометрический метод требует меньших временных затрат.

Выводы

1. Удалось успешно синтезировать слоистый перовскитоподобный оксид $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ золь-гель методом, керамическим методом и в расплаве KCl и K_2SO_4 , попытка получения в гидротермальных условиях не принесла результата. Сравнение морфологии и размеров частиц перовскита $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$, полученного разными методами показало, что при золь-гель синтезе получают частицы наименьшего размера, а синтез в расплаве сульфата калия позволяет получить хорошо закристаллизованные частицы пластинчатой формы.
2. Разработана методика синтеза этаноламинных и диметилэтанолламинных производных НКВТ. Показана возможность получение этаноламинных и диметилэтанолламинных производных как напрямую, так и через метиламинные и бутиламинные прекурсоры. Определено, что в опытах по интеркаляции МЕА наибольшее количество интеркалированной органики присутствует в образцах, полученных через метиламинные и бутиламинные прекурсоры. Аналогично в случае интеркаляции DMAE большее количество интеркалированной органики также присутствует в образцах, полученных через метиламинные и бутиламинные прекурсоры. Следовательно, следует рассматривать метиламинные и бутиламинные прекурсоры, как оптимальные для интеркаляции рассматриваемых аминспиртов.
3. Разработана методика определения концентрации суспензии нанослоев полученных путем расщепления бутиламинного интеркалята. Установлена концентрация суспензии методами АЭС-ИСП (0,152 г/л) и гравиметрическим методом (0,194 г/л). Показана возможность и разработана методика использования методов спектрофотометрии и гравиметрии для определения концентрации суспензии.

Благодарности

Работы проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии».

Список литературы

- [1] I. A. Rodionov and I. A. Zvereva, "Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 85, no. 3, pp. 248–279, 2016.
- [2] И. А. Зверева and Г. А. Скоробогатов, *Синтетические перовскитоподобные слоистые оксиды*, СПб:BBM. 2011.
- [3] T. Kenji, U. Kazuyoshi, and S. Mineo, "Structure Determination of New Layered Perovskite Compound, NaLaTa₂O₇, Synthesized by Ion-Exchange Reaction," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 105, pp. 482–485, 1997.
- [4] J. Wu, Y. Huang, T. Li, J. Lin, M. Huang, and Y. Wei, "Synthesis and photocatalytic properties of layered nanocomposite H₂La₂Ti₃O₁₀/Fe₂O₃," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 7, pp. 1357–1362, Apr. 2006.
- [5] V. THANGADURAI, A. SHUKLA, and J. GOPALAKRISHNAN, "Proton conduction in layered perovskite oxides," *Solid State Ionics*, vol. 73, no. 1–2, pp. 9–14, Oct. 1994.
- [6] M. Kudo *et al.*, "A layered tungstic acid H₂W₂O₇·nH₂O with a double-octahedral sheet structure: Conversion process from an aurivillius phase Bi₂W₂O₉ and structural characterization," *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 14, pp. 4479–4484, 2003.
- [7] G. Lagaly, "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds," *Solid State Ionics*, vol. 22, pp. 43–51, 1986.
- [8] C. Wang *et al.*, "Layered materials for supercapacitors and batteries: Applications and challenges," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 118, no. October 2020, p. 100763, 2021.
- [9] N. Kimura *et al.*, "Single- and Double-Layered Organically Modified Nanosheets by Selective Interlayer Grafting and Exfoliation of Layered Potassium Hexaniobate," *Langmuir*, vol. 30, no. 4, pp. 1169–1175, Feb. 2014.
- [10] S. Ida, C. Ogata, M. Eguchi, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk, and Y. Matsumoto, "Photoluminescence of perovskite nanosheets prepared by exfoliation of layered oxides, K₂Ln₂Ti₃O₁₀, KLnNb₂O₇, and RbLnTa₂O₇ (Ln: lanthanide ion)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 22, pp. 7052–7059, Jun. 2008.
- [11] S. Liu, M. Avdeev, Y. Liu, M. R. Johnson, and C. D. Ling, "A New n = 4 Layered Ruddlesden-Popper Phase K_{2.5}Bi_{2.5}Ti₄O₁₃ Showing Stoichiometric Hydration,"

- Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 4. pp. 1403–1411, 2016.
- [12] O. I. Silyukov, I. A. Minich, and I. A. Zvereva, “Synthesis of Protonated Derivatives of Layered Perovskite-Like Bismuth Titanates,” *Glas. Phys. Chem.*, vol. 44, no. 2, pp. 115–119, Mar. 2018.
- [13] I. A. Minich, O. I. Silyukov, L. D. Kulish, and I. A. Zvereva, “Study on thermolysis process of a new hydrated and protonated perovskite-like oxides $H_2K_0.5Bi_2.5Ti_4O_{13} \cdot yH_2O$,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 2, pp. 2704–2709, 2019.
- [14] I. A. Minich, O. I. Silyukov, V. V. Gak, E. V. Borisov, and I. A. Zvereva, “Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids Based on Perovskite-like Bismuth Titanate $H_2K_0.5Bi_2.5Ti_4O_{13} \cdot H_2O$ and n-Alkylamines,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 14, pp. 8158–8168, 2020.
- [15] Ю. Д. Третьяков and В. И. Путляев, *Введение в химию твердофазных материалов*, Изд.МГУ им. 2006.
- [16] T. Kimura, “Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders,” *Adv. Ceram. - Synth. Charact. Process. Specif. Appl.*, 2011.
- [17] D. Peng, “World’s largest Science , Technology & Medicine Open Access book publisher c,” *Agric. Biol. Sci. Grain Legum.*, 2016.
- [18] S. Komarneni, Q. L. Karin, M. Stefansson, and R. Roy, “Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders,” *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 12, pp. 3176–3183, 1993.
- [19] G. Amow and J. E. Greedan, “The Layered Perovskite $K_2 Nd_2 Ti_3 O_{10}$,” *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 54, no. 8, pp. 1053–1055, 1998.
- [20] P. Jackson, K. Robinson, G. Puxty, and M. Attalla, “In situ Fourier Transform-Infrared (FT-IR) analysis of carbon dioxide absorption and desorption in amine solutions,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 985–994, 2009.