

ГБОУ ЦО «Санкт-Петербургский городской Дворец творчества юных»

Аничков лицей

## **Научно-исследовательская работа**

*Водородная энергетика, наноматериалы для получения,  
хранения и транспортировки водорода*

*Каталитически активные наноматериалы*

# **Гидратация и фотокаталитические свойства слоистых перовскитоподобных титанатов**

Автор:

ученица 11а класса

Аничкова Лицея

Соколова Юлия Павловна

Научные руководители:

Родионов И.А.,

аспирант

Химического факультета СПбГУ

Силуко́в О.И.,

аспирант

Химического факультета СПбГУ

Санкт-Петербург,

2012

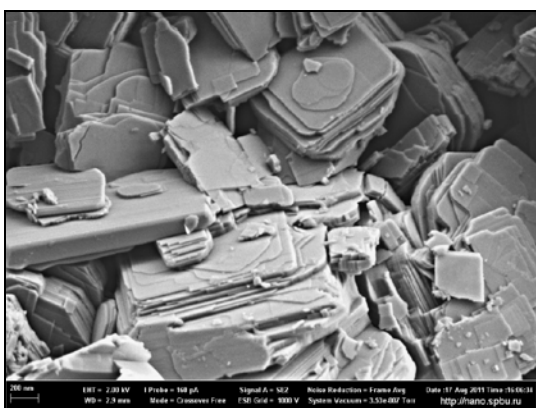
## Гидратация и фотокаталитические свойства слоистых перовскитоподобных титанатов

**Актуальность:** Разложение воды на  $H_2$  и  $O_2$  с помощью фотокатализаторов представляет большой интерес, связанный прежде всего с возможностью аккумулирования солнечной энергии в виде водорода – экологически чистого топлива.

**Цель:** Исследование фотокаталитической активности и процессов гидратации трехслойных перовскитоподобных титанатов.

**Задачи:** Керамическим методом синтезировать титанаты  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $Ln = La, Nd$ ), после чего из  $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $Ln = La, Nd$ ) методом ионного обмена получить  $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ . Определить фотокаталитическую активность синтезированных веществ и характер их взаимодействия с водными растворами.

В данный момент также изучается механизм образования титанатов  $Rb$  и  $Cs$ , как наиболее трудно синтезируемых в ряду  $Li$ - $Cs$ . *Стоит отметить, что такое исследование проводится впервые.*



СЭМ фотография  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$
$K_2La_2Ti_3O_{10}$
$Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$
$Na_2La_2Ti_3O_{10}$
$H_2La_2Ti_3O_{10}$

Фотокаталитическая активность образцов

*В результате проведенных исследований:*

1. Были синтезированы сложные слоистые титанаты  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = Li, Na, K$ ;  $Ln = La, Nd$ ).
2. Методом ионного обмена были получены твердые кислоты  $H_2La_2Ti_3O_{10}$  и  $H_2Nd_2Ti_3O_{10}$
3. Для соединений  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = H, Li, Na, K$ ;  $Ln = La, Nd$ ) проведено исследование гидратации и протонирования в водной среде.
4. Измерена фотокаталитическая активность соединений  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = H, Li, Na, K$ ;  $Ln = La, Nd$ ) в реакции фотоиндуцированного выделения водорода из их водно-спиртовых суспензий. *Для данного ряда соединений подобное сравнительное исследование в одинаковых условиях было проведено впервые.*
5. Для соединений  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = Rb, Cs$ ;  $Ln = La, Nd$ ) была попытка подобрать оптимальные условия синтеза, однако получить их в чистом виде пока не удалось, это остается задачей исследования.
6. Изучается механизм образования соединений, имевших в своем составе примеси ( $Rb$ - и  $Cs$ -содержащие соединения)

По результатам выполненного исследования можно сделать **вывод**, что интеркаляция воды в межслоевое пространство является одним из решающих факторов, приводящих к высокой фотокаталитической активности слоистых перовскитоподобных титанатов.

## Оглавление

<b>Введение.....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Обзор литературы.....</b>	<b>5</b>
1.1. Фотокатализ.....	5
1.1.1. История развития фотокатализа.....	5
1.1.2. Фотореакции и фотокатализаторы.....	5
1.1.3. Гетерогенные фотореакции и полупроводники.....	6
1.1.4. Перовскитоподобные оксиды.....	7
1.2. Механизм и кинетика твердофазных процессов.....	8
1.3. Физические методы контроля полученных структур.....	9
1.3.1. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	9
1.3.2. Рентгенофазовый анализ (РФА).....	9
1.3.3. Термогравиметрический анализ (ТГА).....	10
1.3.4. Фотокаталитическая установка и хроматография.....	10
<b>Глава 2. Экспериментальная часть.....</b>	<b>12</b>
2.1. Методика синтеза слоистых перовскитоподобных титанатов.....	12
2.1.1. Твердофазный синтез.....	12
2.1.2. Ионный обмен.....	12
2.2. Сканирующая электронная микроскопия.....	12
2.3. Рентгенофазовый анализ.....	12
2.4. Термогравиметрический анализ.....	12
2.5. Фотокатализ и хроматография.....	13
2.6. Методика исследования механизма образования титанатов.....	13
<b>Глава 3. Результаты экспериментов.....</b>	<b>14</b>
3.1. Результаты СЭМ.....	14
3.2. Результаты РФА.....	14
3.3. Результаты ТГА.....	15
3.4. Результаты измерения фотокаталитической активности.....	16
<b>Выводы.....</b>	<b>17</b>
<b>Перспективы развития исследования.....</b>	<b>17</b>
<b>Библиография.....</b>	<b>18</b>
<b>Сведения об авторе работы.....</b>	<b>19</b>

## Введение

Разложение воды на  $H_2$  и  $O_2$  с помощью фотокатализаторов представляет большой интерес, связанный прежде всего с возможностью аккумуляции солнечной энергии в виде водорода – экологически чистого топлива.

Среди потенциальных фотокатализаторов особое внимание привлекают слоистые перовскитоподобные оксиды, содержащие редкоземельные элементы. Они могут обладать широким спектром физико-химических свойств, в том числе и каталитической активностью.

Целью данной работы являлось исследование фотокаталитической активности и процессов гидратации трехслойных перовскитоподобных титанатов.

Для этого керамическим методом необходимо было синтезировать титанаты  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $Ln = La, Nd$ ), после чего из  $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $Ln = La, Nd$ ) методом ионного обмена получить  $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ . Также была поставлена задача определить фотокаталитическую активность синтезированных веществ и характер их взаимодействия с водными растворами.

В данный момент также изучается механизм образования титанатов Rb и Cs, как наиболее трудно синтезируемых в ряду Li-Cs. Стоит отметить, что такое исследование проводится впервые.

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1 Фотокатализ

### 1.1.1 История развития фотокатализа

Фотокатализ – изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света или в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и обеспечивают химические превращения участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий. [1]

Реакцию фотолиза воды при освещении полупроводниковых электродов в электрохимических ячейках открыли в 1971 году А. Фуджишима и К. Хонда. Интерес к данной публикации был обусловлен тем, что в разгар энергетического кризиса авторами была продемонстрирована возможность фотокаталитического разложения воды на кислород и водород, которая в перспективе могла позволить получить неисчерпаемый источник энергии.

Хотя до настоящего времени потенциал использования фотокатализаторов для получения дешевого водородного топлива остается нереализованным, исследования в данной области позволили выявить широкий спектр потенциальных применений фотокаталитических материалов. [10]

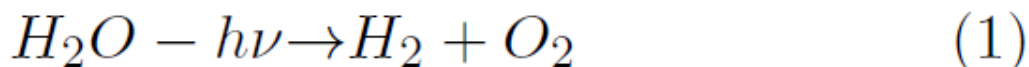
На данный момент существует два направления исследований, которым посвящено большинство публикаций по фотокатализу: фотолиз воды с целью получения водорода и разложение токсичных органических примесей в воде с целью ее очистки.

### 1.1.2 Фотореакции и фотокатализаторы

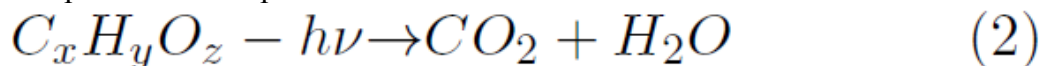
Фотореакция – это химическая реакция, идущая за счет света, то есть при воздействии на реагенты электромагнитных волн УФ-видимой области.

Фотокатализаторы могут существенно влиять на скорость фотореакций. Как и обычные катализаторы, они позволяют идти фотореакции по более легко реализуемому механизму. Как правило, они сами поглощают свет, а затем в той или иной форме передают реагентам полученную энергию, которая, как и в случае обычной фотореакции, частично рассеивается.

С помощью фотокатализаторов осуществляются те фотореакции, которые самостоятельно не могут идти из-за того, что реагенты не способны поглощать свет нужной длины волны. К подобным реакциям относится, например, фотолиз воды



и разложение органических примесей в воде.



### 1.1.3 Гетерогенные фотореакции и полупроводники

Фотокаталитические реакции, подобно каталитическим, можно разделить на две группы: гомогенные и гетерогенные. В первом случае фотокатализатор и реагент находятся в одной фазе, во втором – в разных фазах. Для фотолиза воды перспективен именно гетерогенный фотокатализ.

В качестве гетерогенных фотокатализаторов используют полупроводниковые кристаллы. Для их электронной структуры характерно наличие запрещенной зоны, где отсутствуют состояния, доступные для электронов. Поглощение кристаллом кванта света с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, приводит к переходу электрона из валентной зоны в зону проводимости, то есть к образованию электронно-дырочной пары. [5] Электрон и дырка перемещаются по кристаллу, в результате чего они либо рекомбинируют, либо выходят на поверхность твердого тела, где могут взаимодействовать с частицами, находящимися в поверхностном слое.

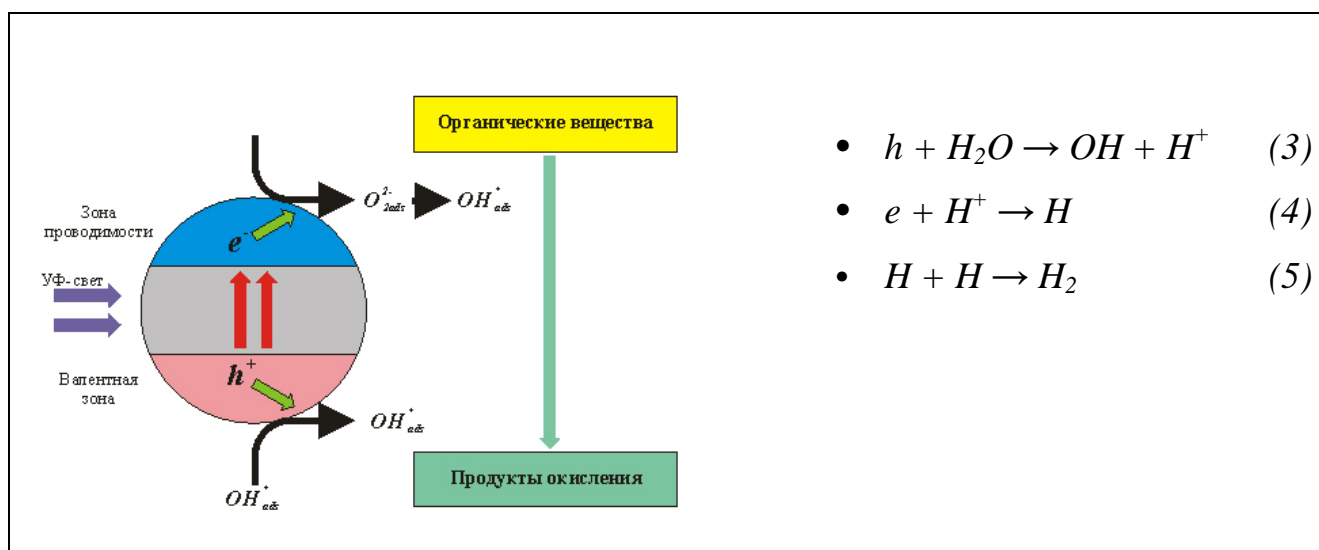


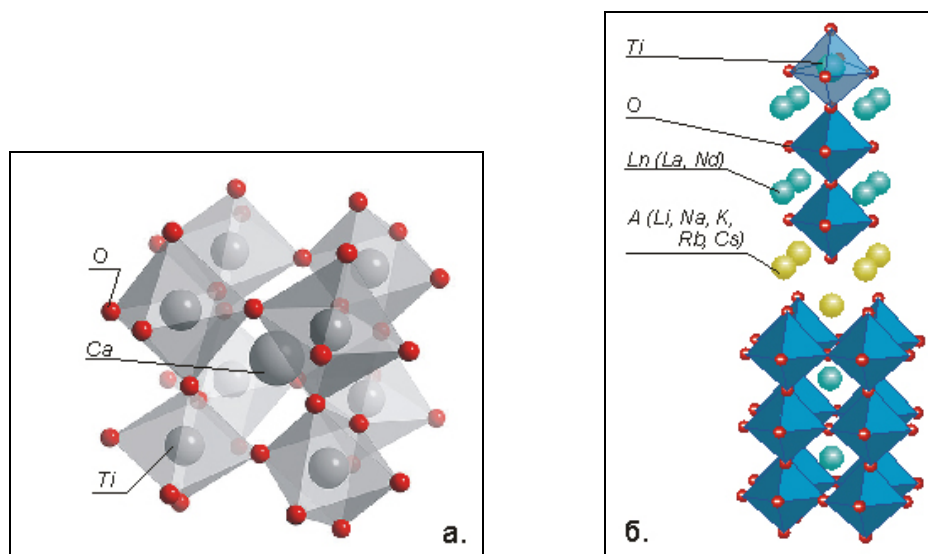
Рисунок 1.  
Действие полупроводникового фотокатализатора

На данный момент наиболее распространенным фотокатализатором является диоксид титана. На поверхности  $TiO_2$  легко окисляются органические соединения, и большинство публикаций по фотокатализу посвящены исследованию катализаторов именно на основе диоксида титана. При исследовании других катализаторов  $TiO_2$  принимается за эталон сравнения.

Химическая реакция при гетерогенном катализе происходит на границе раздела катализатора и примыкающей к нему фазы, поэтому важнейшей характеристикой гетерогенного катализатора является его удельная площадь поверхности: чем она больше, тем больше каталитическая активность.

### 1.1.4 Перовскитоподобные оксиды

Перовскитоподобные оксиды получили свое название благодаря тому, что их структура идентична структуре минерала перовскита  $\text{CaTiO}_3$ . (Рис. 2)



а) Структура перовскита  $\text{CaTiO}_3$

Рисунок 2.

б) Структура слоистого перовскитоподобного титаната  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

В состав таких оксидов может входить несколько различных металлов, и в зависимости от их природы и стехиометрии оксиды могут обладать широким спектром физико-химических свойств, в том числе и каталитической активностью. Как правило, перовскитоподобные оксиды являются полупроводниковыми материалами.

Методом высокотемпературного твердофазного синтеза можно получить только оксиды, образование которых термодинамически выгодно при данной температуре. Синтезировать многие слоистые оксиды помогают ионообменные реакции.

Под интеркаляцией воды понимается обратимое включение молекулы воды между другими молекулами или их группами. (Рис. 3)

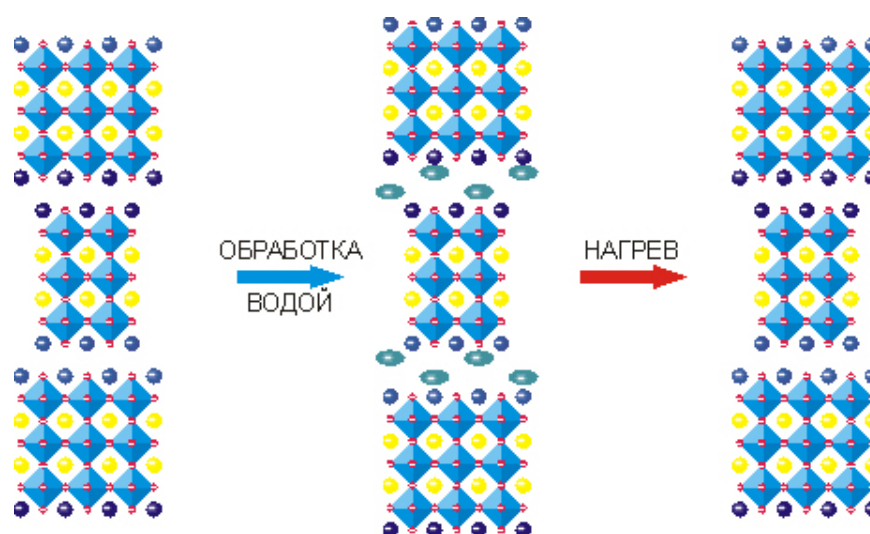


Рисунок 3.

Схема обратимой интеркаляции воды

Интеркаляция воды в межслоевое пространство перовскитоподобных оксидов позволяет выдвинуть предположение, что фотореакция может идти не только на поверхности катализатора, но и внутри, между слоями.

## 1.2 Механизм и кинетика твердофазных процессов

Исследование механизма и кинетики твердофазных процессов является важной областью современной химии. Теоретические исследования твердофазных процессов включают в себя создание и анализ различных их моделей. Большинство экспериментальных работ посвящено определению механизма образования продуктов твердофазных реакций и кинетических закономерностей их протекания.

В качестве объектов исследования используются соединения большинства химических элементов. Область исследований включает в себя как простейшие соединения, так и сложнейшие системы, обладающие необычными физико-химическими свойствами. Наибольшее значение на данный момент имеет изучение керамических материалов и сплавов.

Получение нового вещества и изучение процесса его образования часто разделяет значительный промежуток времени. Большая часть материалов, интересующих исследователей в настоящее время, образуется в результате сложных процессов, в ходе которых в реакцию вступает не менее трех твердых веществ. Для анализа кинетических закономерностей реакций образования сложных веществ применяют либо формальную проверку соответствия скорости процесса какой-либо кинетической модели, либо синтез из заранее подготовленных промежуточных веществ, взаимодействие которых гарантированно является одностадийным.

Исследование многостадийных реакций является важной и малоизученной областью кинетики твердофазных процессов. Для проведения такого исследования можно использовать ряд предположений, значительно облегчающих анализ кинетики изучаемых реакций, и при этом экспериментально подтвержденных во многих случаях.

Во-первых, предполагается, что в системе не протекают реакции, включающие одновременное взаимодействие более двух твердых веществ, не образующих твердые растворы. Это связано с тем, что реакция между взаимно нерастворимыми твердыми веществами может протекать только на соответствующей границе раздела фаз. При этом геометрическая размерность реакционной области уменьшается с ростом количества взаимодействующих веществ (трехмерная для одного вещества, двумерная для пары веществ, одномерная для большего количества), за счет чего резко понижается скорость реакции.

Во-вторых, предполагается, что одна из стадий проходит гораздо медленнее остальных, то есть является лимитирующей для реакции в целом.

При условии выполнения указанных допущений исследование кинетики твердофазной реакции состоит из двух этапов:

- Определение последовательности химических превращений,
- Изучение кинетики наиболее медленной стадии, на основании которого делается вывод о деталях ее протекания.

Последовательность элементарных стадий твердофазной реакции можно определить стандартными аналитическими методами. Эта возможность связана с тем, что процессы в твердой фазе протекают достаточно медленно и во многих случаях полностью прекращаются при комнатной температуре.



Исследование механизма и кинетики образования соединений при твердофазном синтезе позволяет установить наиболее оптимальные условия синтеза этих соединений. Такого рода данные необходимы, например, для изучения слоистых перовскитоподобных оксидов, получаемых твердофазным методом. [12]

### 1.3 Физические методы контроля полученных структур

#### 1.3.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Анализ полученных в результате эксперимента наноструктур должен включать в себя визуализацию образцов, которая требует большое увеличение и высокое разрешение. Увеличения 200-250X оптических микроскопов недостаточно для визуализации, поэтому применяется СЭМ.

В технологии СЭМ изображение формируется сигналами, генерируемыми последовательно по мере того, как тонко сфокусированный пучок электронов сканирует поверхность образца. При сканирующей электронной микроскопии объект исследуется в отражённом свете, поэтому СЭМ позволяет в подробностях изучить поверхность исследуемого объекта.

Электроны, испускаемые электронной пушкой, ускоряются до энергии 2-40 кэВ<sup>1</sup> и фокусируются в узкий пучок на образце. Этот пучок перемещается по образцу отклоняющими катушками с током.

В результате взаимодействия между электронным пучком и образцом возникают низкоэнергетичные вторичные электроны, которые регистрируются детектором вторичных электронов. Каждый акт столкновения сопровождается появлением электрического сигнала на выходе детектора.

По сравнению с оптическими микроскопами электронные микроскопы обладают намного большей разрешающей способностью. Электроны, которые используются в электронной микроскопии, имеют длины волн в 100 000 раз меньше видимого света, однако их предел разрешения ограничен свойствами магнитных линз и составляет несколько ангстрем, что всего лишь в тысячу раз больше, чем у оптических микроскопов. [11]

#### 1.3.2 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Каждое кристаллическое вещество характеризуется оригинальными решеткой, химическим составом и распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Геометрия решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний.

От индивидуальности атомов и их распределения зависит интенсивность дифрагированных лучей, таким образом, дифракционная картина является как бы своеобразным «паспортом» химического соединения, его «дактилоскопическим отпечатком», по которому можно установить, какому из уже известных ранее соединений соответствует полученная рентгенограмма. Метод рентгеновского фазового анализа называют иногда методом рентгеновской дактилоскопии.

РФА обладает возможностью давать характеристику кристаллическим фазам и основан на дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке вещества. Для проведения рентгенофазового анализа неизвестного вещества (идентификации вещества) требуется набор надежных справочных стандартов кристаллических фаз, представленных совокупностью величин  $d(hkl)$ <sup>2</sup> и  $I(hkl)$ <sup>3</sup> – «рентгендифракционных спектров».

---

<sup>1</sup> Килоэлектронвольт

<sup>2</sup> Расстояние между параллельными атомными плоскостями в кристалле

<sup>3</sup> Интенсивность отражения рентгеновских лучей

Основные преимущества рентгенографического анализа заключаются в том, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих. На практике наибольшее распространение получил рентгеновский порошковый метод. [13]

### 1.3.3 Термогравиметрический анализ (ТГА)

ТГА используется для определения влажности различных материалов, температуры деградации полимеров, доли органических и неорганических компонентов, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ. Метод также пригоден для определения скорости коррозии при высоких температурах.

Термоанализатор состоит из высокоточных весов с платиновыми тиглями, которые размещаются в камере небольшой электропечи. В непосредственной близости от образца, например, под доньшком тигля, находится контрольная термopара, с высокой точностью измеряющая температуру. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций.

В процессе анализа температура поднимается с постоянной скоростью, и записывается изменение массы в зависимости от температуры. Верхний предел температуры ограничен только возможностями прибора.

В методе ТГА высокое разрешение достигается за счет наличия петли обратной связи между весом образца и его температурой. Нагрев замедляется по мере изменения веса образца, поэтому температуру, при которой изменяется вес, можно установить с большой точностью. [14]

### 1.3.4 Фотокаталитическая установка и хроматография

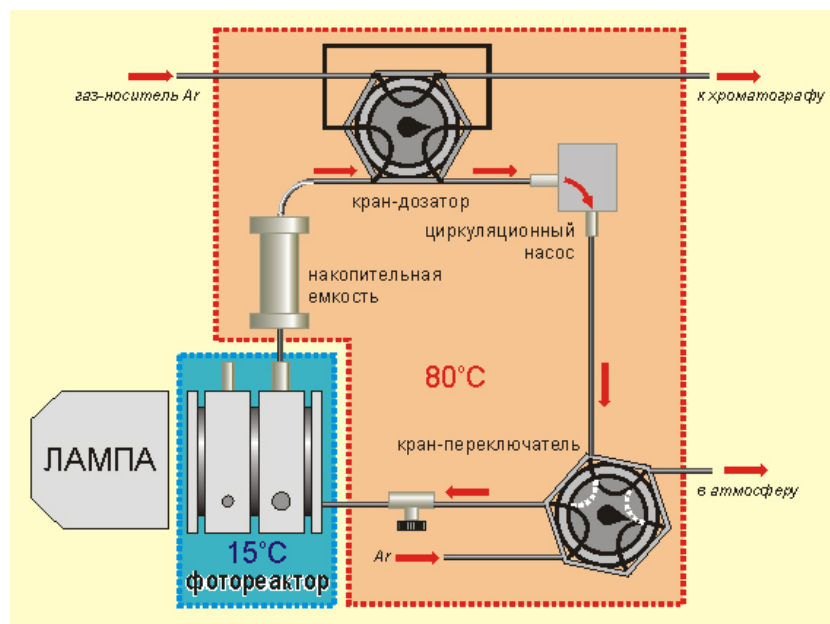


Рисунок 4.  
Фотокаталитическая установка

Для разделения и анализа смесей газов, а также изучения их физико-химических свойств используется газовая хроматография.

Если в качестве неподвижной фазы взять мелкоизмельченный сорбент и наполнить им трубку (стеклянную или металлическую), а движение подвижной фазы (жидкости или газа) осуществлять за счет перепада давления на концах этой трубки, то последняя будет

представлять собой хроматографическую колонку. В нее поступает разделяемая смесь веществ вместе с потоком подвижной фазы.

При контакте с поверхностью неподвижной фазы каждый из компонентов разделяемой смеси распределяется между подвижной и неподвижной фазами в соответствии с его свойствами: например, адсорбируемостью или растворимостью. Вследствие непрерывного движения подвижной фазы лишь часть распределяющегося компонента успевает вступить во взаимодействие с неподвижной фазой. Другая же его часть продвигается дальше в направлении потока и вступает во взаимодействие с другим участком поверхности неподвижной фазы. Таким образом, распределение вещества между подвижной и неподвижной фазами происходит на небольшом слое неподвижной фазы только при достаточно медленном движении подвижной фазы. Поглощенные неподвижной фазой компоненты смеси не участвуют в перемещении подвижной фазы до тех пор, пока они не десорбируются и не будут снова перенесены в подвижную фазу, поэтому каждому из них для прохождения всего слоя неподвижной фазы в колонке потребуется большее время, чем для молекул подвижной фазы. Если молекулы разных компонентов разделяемой смеси обладают различной степенью сродства к неподвижной фазе (различной адсорбируемостью или растворимостью), то время пребывания их в этой фазе, а следовательно, и средняя скорость передвижения по колонке различны. При достаточной длине колонки это различие может привести к полному разделению смеси на составляющие ее компоненты.[15]

## Глава 2. Экспериментальная часть

Экспериментальная часть работы была выполнена на кафедре химической термодинамики и кинетики Химического факультета СПбГУ.

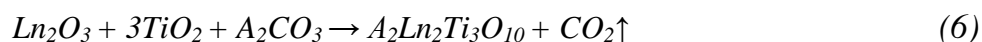
### 2.1 Методика синтеза слоистых перовскитоподобных титанатов

#### 2.1.1 Твердофазный синтез

Слоистые перовскитоподобные титанаты синтезировались по методике, разработанной на кафедре ХТК Химического факультета СПбГУ.

Для синтеза каждого вещества необходимо было изготовить шихту (смесь исходных материалов). Для этого компоненты, предварительно прокаленные в печи, смешивались в соответствии со стехиометрией реакции и перетирались в агатовой ступке из расчета 40 минут на каждый грамм вещества.

*Пример реакции:*



Карбонат щелочного металла брался в избытке 30-40%, для компенсации потерь от испарения при температурах синтеза.

С помощью пресс-формы из шихты изготавливались таблетки, которые прокаливались в течение 6-18ч (в зависимости от вещества) при  $T=1000-1100^\circ C$ .

#### 2.1.2 Ионный обмен

Водородзамещенные соединения  $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$  синтезировались путем ионного обмена. Для этого к соединениям  $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (3 г) добавлялась HCl (100 мл, 2 М). Далее они перемешивались в течение трех суток с помощью магнитной мешалки. После перемешивания полученное вещество отфильтровывалось на мембранном фильтре и высушивалось.

### 2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия проводилась на геологическом факультете СПбГУ автором работы под руководством к.г.-м.н. Янсон С.Ю. Для получения СЭМ фотографий использовался прибор ТМ-3000 производства Hitachi.

Также сканирующая электронная микроскопия была проведена на физическом факультете СПбГУ при участии Силукова О.И. При проведении эксперимента использовался микроскоп Carl Zeiss EVO 40EP.

### 2.3 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ был выполнен на химическом факультете СПбГУ Силуковым О.И. и Миссюлем А.Б. Для получения рентгендифракционных спектров использовался дифрактометр Thermo ARL X'TRA.

### 2.4 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ проводился на химическом факультете СПбГУ Силуковым О.И. При проведении данного анализа использовались термоанализаторы Netzsch TG 209 F1 Iris.

## 2.5 Фотокатализ и хроматография

Процесс фотолиза воды проводился Родионовым И.А. на собственной фотокаталитической установке. [16] Объем выделяющегося водорода фиксировался автором работы и Родионовым И.А. на газовом хроматографе Цвет-800 с катарометром.

## 2.6 Методика исследования механизма образования титанатов

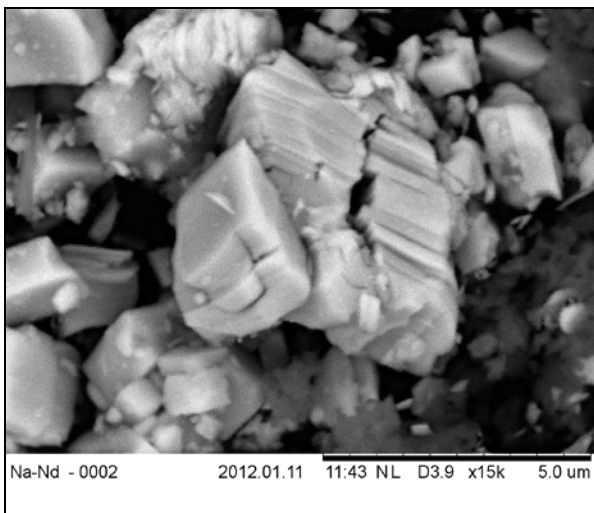
Для исследования механизма образования  $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  необходимо было изготовить две шихты. Первая содержала смесь  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  ( $m=10$  г). Вторая – смесь  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  ( $m=10$  г). Это было обусловлено тем, что реакция с  $\text{La}_2\text{O}_3$  проходит уже после взаимодействия  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ .

Далее с помощью пресс-формы из шихты изготавливались таблетки по 1 г каждая. Все 20 таблеток ставились в печь и прокаливались. Температура изменялась от 600 до 1100°C. Первые две таблетки вынимались после выдерживании при 600°C в течение часа, две другие после выдерживания при 700°C, остальные – после выдерживания при температуре с разницей в 50°C. Синтезируемые соединения изучаются методом РФА для выявления оптимальных условий синтеза данного соединения.

## Глава 3. Результаты экспериментов

### 3.1 Результаты СЭМ

Фотографии СЭМ показали, что перовскитоподобные оксиды  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  действительно имеют слоистую структуру, которая отчетливо видна при разной степени увеличения. (Рис. 5)



а) СЭМ фотография  $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$

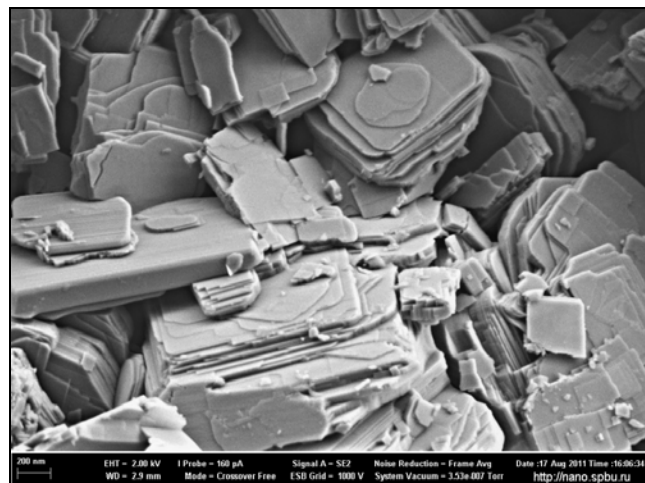


Рисунок 5.

б) СЭМ фотография  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

### 3.2 Результаты РФА

ТГА и измерение фотокаталитической активности образцов могут проводиться лишь в том случае, если синтезирована чистая фаза. РФА образцов, содержащих Li, Na, K и H, показал отсутствие примесей. Картина была практически одинаковой во всех этих случаях. (Рис. 6)

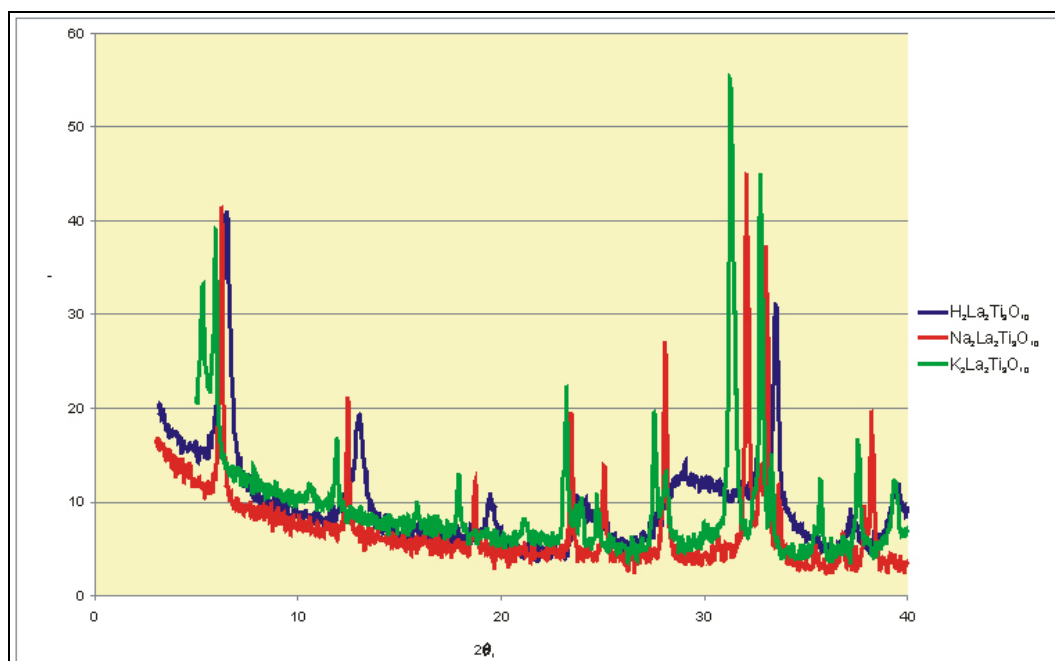


Рисунок 6.  
РФА образцов

При проведении РФА образцов, содержащих Rb и Cs, на дифрактограмме были выявлены примеси других веществ, что не позволило проводить последующие опыты с данными образцами. Дальнейшие попытки синтеза чистых фаз при измененных условиях не дали желаемого результата, хотя количество примесей существенно уменьшилось.

### 3.3 Результаты ТГА

Для измерения степени возможной гидратации каждого из образцов был проведен ТГА. Первое падение массы обычно связано с испарением воды, а второе – с протонированием данного образца. После анализа получившегося графика было выявлено практически полное отсутствие интеркаляции воды в межслоевое пространство образцов, содержащих Li и Na, однако в случае с Na была замечена возможность ионного обмена. (Рис. 7)

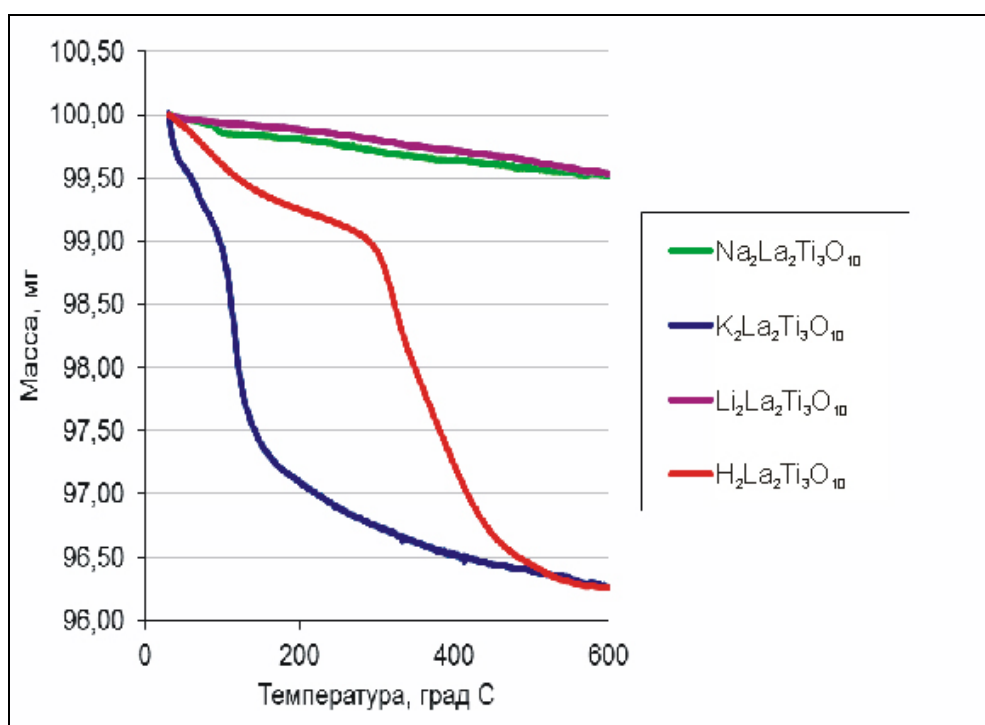


Рисунок 7.

Термогравиметрический анализ образцов

При проведении ТГА образцов, содержащих H и K, были получены другие результаты. Степень гидратации образцов, содержащих K, оказалась очень высокой, что показывает резкое падение графика на промежутке от 0 до 150°C. Образцы, содержащие H, были гидратированы значительно меньше. Оба образца подвергаются процессу протонирования (замещения катионов металла на протоны) в водной среде, что заметно по второму падению массы каждого из образцов.

### 3.4 Результаты измерения фотокаталитической активности

Последней стадией исследования являлось измерение фотокаталитической активности всех образцов. После анализа результатов было обнаружено, что образцы, содержащие Li, проявляют очень низкую активность, близкую к 0. Образцы, содержащие Na, также не проявили высокой фотокаталитической активности. (Рис. 8)

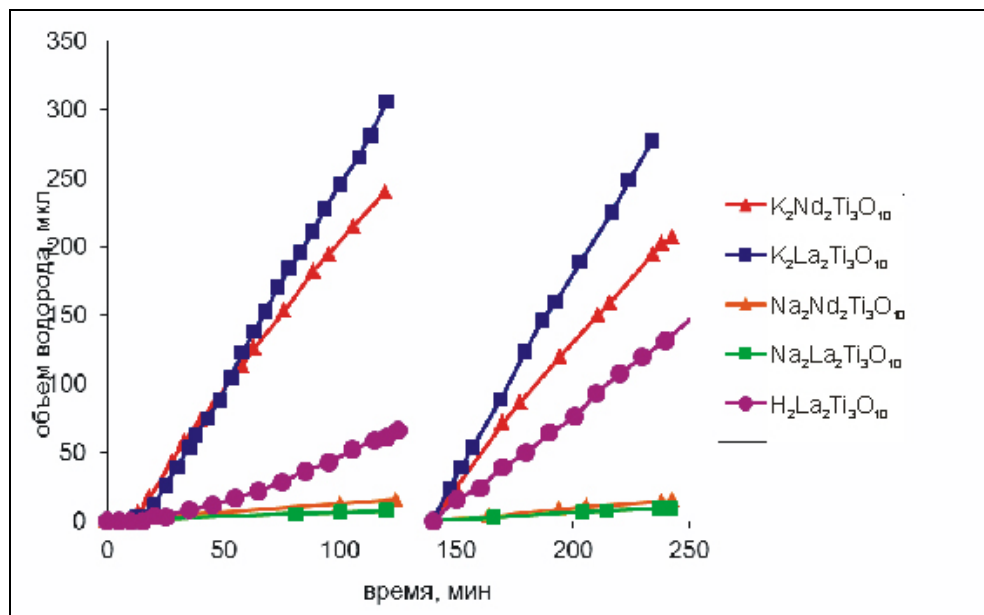


Рисунок 8.

Фотокаталитическая активность образцов

Образцы, содержащие H и K, проявили очень высокую активность, причем соединение  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  оказалось наиболее активным фотокатализатором.

После сопоставления результатов ТГА и результатов измерения фотокаталитической активности была выявлена очевидная связь между возможной степенью интеркаляции воды в межслоевое пространство образцов и их фотокаталитической активностью.



## Выводы

В результате данной работы:

1. Синтезированы сложные слоистые титанаты  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = Li, Na, K$ ;  $Ln = La, Nd$ );
2. Методом ионного обмена получены твердые кислоты  $H_2La_2Ti_3O_{10}$  и  $H_2Nd_2Ti_3O_{10}$ ;
3. Для соединений  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = H, Li, Na, K$ ;  $Ln = La, Nd$ ) проведено исследование гидратации и протонирования в водной среде. Обнаружено, что слоистые титанаты  $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$  подвергаются в воде как интеркаляции, так и ионному обмену,  $Na_2Ln_2Ti_3O_{10}$  - только ионному обмену, а соединения  $Li_2Ln_2Ti_3O_{10}$  устойчивы в воде;
4. Измерена фотокаталитическая активность соединений  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = H, Li, Na, K$ ;  $Ln = La, Nd$ ) в реакции фотоиндуцированного выделения водорода из их водно-спиртовых суспензий. Для данного ряда соединений подобное сравнительное исследование в одинаковых условиях было проведено впервые. Выявлено, что K-содержащие образцы обладают наибольшей фотокаталитической активностью благодаря их способности к интеркаляции воды в межслоевое пространство;
5. Для соединений  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = Rb, Cs$ ;  $Ln = La, Nd$ ) была попытка подобрать оптимальные условия синтеза, однако получить их в чистом виде пока не удалось, это остается задачей дальнейшего исследования;
6. Изучается механизм образования соединений, имевших в своем составе примеси (Rb- и Cs-содержащие соединения).

По результатам выполненного исследования можно сделать вывод, что интеркаляция воды в межслоевое пространство является одним из решающих факторов, приводящих к высокой фотокаталитической активности слоистых перовскитоподобных титанатов.

## Перспективы развития исследования

Полученные результаты открывают широкие перспективы развития исследования. Синтез монофазных  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A=Rb, Cs$ ;  $Ln=La, Nd$ ) остается темой дальнейшей работы, так как существует высокая вероятность того, что их активность превзойдет таковую у всех ранее изученных образцов. Для определения оптимальных условий синтеза необходимо провести анализ механизма образования этих соединений. По литературным данным использование композитных катализаторов на основе слоистых титанатов приводит к повышению их фотокаталитической активности, в связи с чем подобные разработки также станут задачей дальнейшего исследования.

Результаты данной работы позволяют установить зависимость фотокаталитической активности от структуры и состава фотокатализатора. Эти данные могут быть использованы для определения пути получения высокоэффективных фотокаталитических соединений. Таким образом, процесс синтеза водорода при разложении воды может стать более эффективным, что открывает новые возможности в области получения экологически чистого топлива.

## Библиография

1. **Е.Н. Савинов** Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский образовательный журнал 6 (11). 2000. С. 52-56
2. **Frank E. Osterloh** Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water // Chem. Mater. 20. 2008. С. 35-54
3. **Д.Ю. Парашук, А.И. Кокорин** Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии // М.
4. **Tsuyoshi Takata, Akira Tanaka, Michikazu Hara, Junko N. Kondo, Kazunari Domen** Recent progress of photocatalysts for overall water // Catalysis Today. 44. 1998. С. 17-26
5. **Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук** Введение в гетерогенный фотокатализ // Издательство Санкт-Петербургского университета. 1999
6. **И.А. Родионов, О.И. Силуков, Т.Д. Уткина, М.В. Числов, И.А. Зверева, Ю.П. Соколова** Слоистые перовскитоподобные титанаты  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (A=Li, Na, K; Ln=La, Nd): Фотокатализ, интеркаляция, ионный обмен // Журнал общей химии. СПб. 2012. В печати
7. **Akihiko Kudo** Development of photocatalyst materials for water splitting // International Journal of Hydrogen Energy 31. 2006. С. 197 – 202
8. **Daisuke Yamasita, Tsuyoshi Takata, Michikazu Hara, Junko N. Kondo, Kazunari Domen** Recent progress of visible-light-driven heterogeneous photocatalysts for overall water splitting // Solid State Ionics 172. 2004. С. 591–595
9. **Stuart Licht** Solar water splitting to generate hydrogen fuel—a photothermal electrochemical analysis // International Journal of Hydrogen Energy. 30. 2005. С. 459 – 470
10. **Балабашук И.В.** Разработка метода исследования фотокаталитической активности твердофазных поверхностей // Кемерово. 2010
11. Электронная микроскопия – важнейший инструмент нанотехнологий [Электронный ресурс]: [http://portal.vttech.ru/files/Publication1\\_1228471143.pdf](http://portal.vttech.ru/files/Publication1_1228471143.pdf)
12. Миссюль А.Б. Механизм и кинетика образования слоистых перовскитоподобных соединений // СПб. 2008
13. **Г.А. Кузнецова** Качественный рентгенофазовый анализ // Иркутск. 2005. С. 2-11
14. **У. Уэндландт** Термические методы анализа // М. Мир. 1978
15. **Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н.** Основы аналитической химии // М. 1996. С. 5-380
16. **Родионов И.А.** Исследование фотокаталитических свойств диоксида титана и сложных слоистых титанатов // СПб. 2009. С. 26-33

## Сведения об авторе работы

Автор работы, Соколова Юлия Павловна, проводила данные исследования на кафедре химической термодинамики и кинетики химического факультета СПбГУ под руководством Родионова И.А. и Силукова О.И.

Выполняя поставленные задачи, Юлия керамическим методом синтезировала сложные слоистые титанаты  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = Li, Na, K$ ;  $Ln = La, Nd$ ). Твердые кислоты  $H_2La_2Ti_3O_{10}$  и  $H_2Nd_2Ti_3O_{10}$  были получены ею методом ионного обмена. СЭМ на микроскопе Hitachi TM-3000 проводилась на геологическом факультете СПбГУ автором работы под руководством к.г.-м.н. Янсон С.Ю.

Соколова Юлия принимала участие в проведении РФА совместно с Силуковым О.И. и Миссюлем А.Б., а также самостоятельно проводила расшифровку дифрактограмм.

Процесс фотолиза воды проводился Родионовым И.А., а объем выделяющегося водорода фиксировался автором работы и Родионовым И.А. на хроматографе Цвет-800.

Соколова Юлия старалась подобрать оптимальные условия синтеза  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (где  $A = Rb, Cs$ ;  $Ln = La, Nd$ ), однако получить их в чистом виде ей пока не удалось.

На данный момент автором изучается механизм образования соединений, имевших в своем составе примеси (Rb- и Cs-содержащие соединения).