

## Исследование структурного состояния полтитаната калия, замещенного железом

М. С. Кривенков<sup>a</sup>, А. И. Комяк<sup>b</sup>, А. А. Новакова

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: <sup>a</sup>krivenkov@physics.msu.ru, <sup>b</sup>komyak.aleksey@gmail.com

Статья поступила 05.09.2013, подписана в печать 04.10.2013.

Исследованы полтитанаты калия (ПТК), замещенные ионами железа. Изучен механизм встраивания железа в межслоевое пространство ПТК, химическая чистота порошков полтитаната и морфология их частиц. Экспериментально наблюдалось замещение ионов калия ионами железа в структуре полтитаната, а также были получены численные оценки степени этого замещения на разных стадиях процесса приготовления. Показано, что внедрение железа в межслоевое пространство полтитаната сопровождается образованием лепидокрокита на поверхности частиц, что следует из данных мёссбауэровской спектроскопии. Обнаружено, что при использованном в эксперименте процессе внедрения ионов железа частицы полтитаната агломерируют. Это может быть связано с образованием лепидокрокита.

*Ключевые слова:* полтитанаты калия, железо, рентгеновская дифракция, мёссбауэровская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, лепидокрокит.

УДК: 538.911. PACS: 68.37.Hk, 61.43.Gt.

### Введение

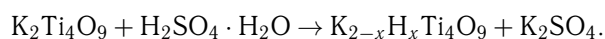
Полтитанаты калия — семейство веществ с общей формулой  $K_2O \cdot n(TiO_2)$ . Эти материалы являются полупроводниками. В зависимости от значения  $n$  они имеют различную морфологию. Титанаты с  $n = 4, 6$  и  $8$  имеют чешуйчатую, волокнистую или волокнисто-туннельную форму частиц [1]. Внедрение металлов в структуру ПТК ведет к изменению физических и механических свойств, прежде всего — к упрочнению структуры, что является важным для создания различных керамик с использованием ПТК [2, 3].

Полтитанаты калия имеют аморфную или слабо окристаллизованную слоистую структуру, подобную структуре лепидокрокита ( $\gamma$ -FeOOH). Структура полтитаната калия сформирована слоями из титан-кислородных октаэдров, в пространстве между которыми расположены ионы калия.

В настоящей работе исследовался механизм встраивания в структуру полтитаната водорода и железа.

### 1. Методика эксперимента

Образцы были синтезированы путем обработки порошка оксида титана в солевом расплаве (KOH и  $KNO_3$ ) с дальнейшим прокаливанием, промыванием и фильтрованием. Полученный титанат калия представлял собой аморфное вещество, имеющее молярное соотношение  $TiO_2 : K_2O = 3.9-4.2$ . Затем образцы подвергались протонированию путем воздействия на образец водного раствора серной кислоты:



В результате этого процесса происходит внедрение в межслоевое пространство ионов водорода с вытеснением ионов калия по механизму ионного обмена  $K^+ \leftrightarrow H^+$ .

Внедрение ионов железа проводилось по следующей методике: порошок протонированного полтитаната ка-

лия помещали в термостатированный сосуд, содержащий водный раствор сульфата железа (III). Полученные суспензии перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение определенного промежутка времени, а затем отфильтровывали. Полученные порошки просушивали в сушильном шкафу. Взаимодействие ПТК с водными растворами солей железа может приводить к протеканию процесса ионного обмена ( $3K^+ \leftrightarrow Fe^{3+}$ ), а также формированию гидроксидов железа.

Структурное состояние и фазовый состав полученных образцов были исследованы методом рентгенодифракционного анализа при помощи дифрактометра «Empyrean» (PANalytical). Для изучения механизма встраивания железа в межслоевое пространство полтитаната калия и возможного образования гидроксидов железа использовался метод мёссбауэровской спектроскопии. Исследования проводились на установке MS-1104EM (Ростов, Россия). В качестве инструмента анализа морфологии всех образцов использовался растровый электронный микроскоп «Quanta 600» (FEI) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) EDS X-Max 80 (Oxford Instruments), которая использовалась для проведения элементного анализа образцов.

### 2. Результаты и их обсуждение

#### 2.1. Исходный образец

На рентгенограмме исходного образца (рис. 1, а) можно выделить несколько фаз, а именно хорошо окристаллизованный остаточный оксид титана ( $TiO_2$  в форме анатаза), тетратитанат калия ( $K_2Ti_4O_9$ ), а также нестехиометрический полтитанат, присутствие которого приводит к уширению рефлексов. Энергодисперсионная спектроскопия показывает примерно одинаковый химический состав всех наблюдаемых частиц с небольшим разбросом. Соотношение между атомными концентрациями  $K : Ti$  в частицах полтитана-

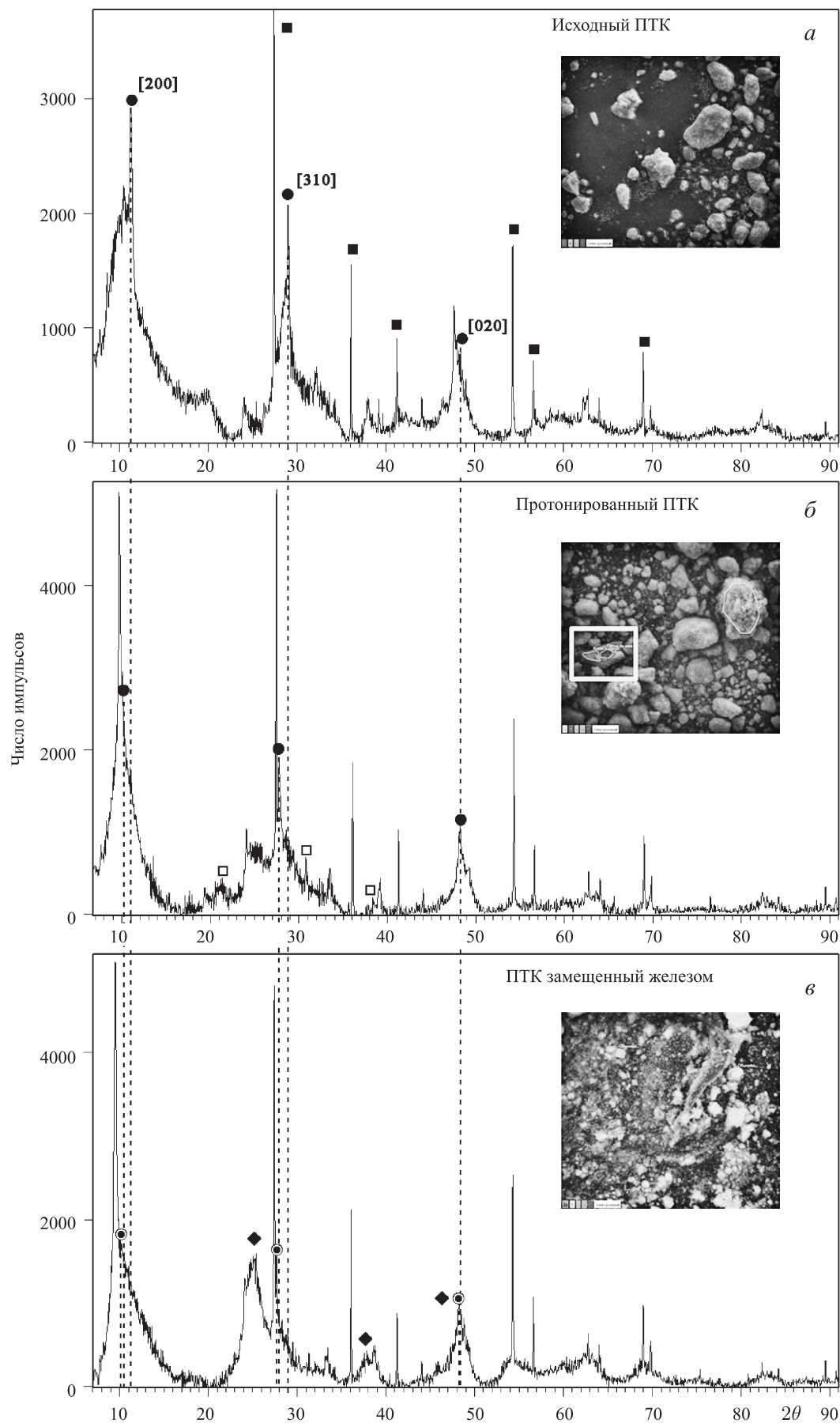


Рис. 1. Сравнение дифрактограмм образцов на трех стадиях получения: *a* — исходный ПТК; *б* — протонированный ПТК; *в* — ПТК, замещенный железом. Обозначения: черный круг — тетратитанат калия; сплошной квадрат —  $\text{TiO}_2$  (анатаз); серый круг — протонированный ПТК; полый квадрат —  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; круг с точкой — ПТК с внедренным железом; ромб — лепидокрокит

та составляет  $K:Ti = (2.0 \pm 0.1) : 4$ , соответствующее тетратитанату (для удобства восприятия соотношение нормировалось на четыре атома титана). Погрешность данного соотношения определяется не только погрешностью экспериментального метода, составляющей менее 2%, но и разбросом значений, полученных для разных частиц.

**2.2. Протонированный образец**

На рентгенограмме протонированного образца (рис. 1, б) были идентифицированы замещенный ПТК  $H_{1.26}K_{0.48}Ti_{1.825}O_{4.52}$ , исходный  $TiO_2$  и  $K_2SO_4$ , образование которого можно объяснить взаимодействием калия, вытесняемого из межслоевого пространства, с кислотным остатком серной кислоты. Образование последнего отчетливо видно на микрофотографиях с наложенной картой химических элементов, полученной методом ЭДС. В образцах были найдены крупные (~100 мкм) ограненные кристаллы, в химическом составе которых полностью отсутствует титан, но при этом содержится много калия и серы, вероятнее всего, это  $K_2SO_4$  (такая частица показана рамкой на микрофотографии на рис. 1, б). Образование данных кристаллов подтверждает вытеснение калия из структуры полтитаната.

Проводя сравнение рентгенограмм исходного и протонированного образцов (рис. 1), можно заметить смещение рефлексов, соответствующих ПТК, в сторону меньших углов. Смещение рефлексов обусловлено увеличением размеров элементарной ячейки вследствие внедрения ионов водорода. Различное относительное смещение рефлексов [200], [310] и [020] может быть обусловлено тем, что слои титан-кислородных октаэдров расположены не строго перпендикулярно вектору **a** элементарной ячейки тетратитаната.

В табл. 1 приведены значения относительных изменений межплоскостных расстояний после протонирования образца. В результате внедрения водорода в межслоевое пространство полтитаната происходит увеличение элементарной ячейки вдоль оси **a** на 9%. Столь значительное изменение объясняется тем, что на самом деле в структуру входит не ион водорода, а ион гидроксония  $H_3O^+$  [4].

Таблица 1

**Относительное изменение межплоскостных расстояний при протонировании**

Индексы отражения	[200]	[310]	[020]
$\Delta d/d, \%$	$+9.0 \pm 0.9$	$+4.1 \pm 0.3$	$+0.3 \pm 0.1$

После протонирования отношение между атомными концентрациями  $K:Ti$  в частицах полтитаната изменяется и составляет  $K:Ti = (0.9 \pm 0.1) : 4$ . Таким образом, после протонирования из структуры полтитаната было вытеснено более 50% ионов калия. К сожалению, метод ЭДС нечувствителен к водороду, и выводы о его содержании в структуре можно делать только косвенно.

**3. Протонированный образец с внедренным железом**

В результате взаимодействия с водным раствором сульфата железа (III) может происходить внедрение ионов железа в межслоевое пространство ПТК с вытеснением ионов калия и могут образовываться различные оксиды и гидроксиды железа. В данной системе с помощью мёссбауэровской спектроскопии было выявлено образование небольшого количества лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  (рис. 2). Соотношение между атомными концентрациями  $K:Fe:Ti$  в частицах полтитаната с внедренными ионами железа составляет  $K:Fe:Ti = (0.10 \pm 0.05) : (0.40 \pm 0.05) : 4$ . Таким образом, в результате внедрения железа было вытеснено еще 45% исходных ионов калия, при этом только часть из них была замещена железом. В табл. 2 приведены соотношения для всех трех образцов.

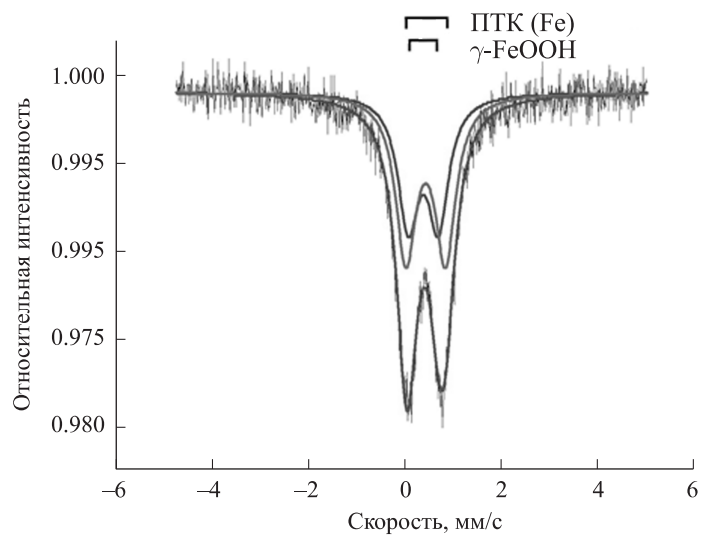


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр образца полтитаната калия, замещенного железом. Отчетливо видно отсутствие магнитно-расщепленных компонент

На дифрактограмме протонированного образца с внедренным железом (рис. 1, в) также наблюдается смещение линий ПТК в сторону меньших углов, но на гораздо меньшую величину.

**Заключение**

В результате работы экспериментально наблюдалось замещение ионов калия ионами железа и гидроксония в структуре полтитаната, а также были получены численные оценки степени замещения на разных стадиях процесса приготовления (табл. 2). В процессе внедрения железа не было выявлено образования магнитных оксидов и гидроксидов железа, но обнаружено образование парамагнитного лепидокрокита, что следует из данных мёссбауэровской спектроскопии. Наблюдаемая при помощи электронной микроскопии агломерация частиц может быть связана с образованием лепидокрокита на поверхности частиц ПТК.

Таблица 2

**Соотношение количества атомов К и Fe, приходящихся на 4 молекулы TiO<sub>2</sub>, в структуре ПТК в зависимости от этапа приготовления образца**

Хим. элемент	Исходный образец	Протонированный	С внедренным Fe
K	2.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.10 ± 0.05
Fe	—	—	0.40 ± 0.05

Авторы выражают благодарность профессору Саратовского государственного технологического университета имени Ю. А. Гагарина, доктору химических наук А. В. Гороховскому за предоставленные для исследования образцы полититаната калия на разных стадиях приготовления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (грант № 8032). Авторы благодарят ректорат МГУ имени М. В. Ломоносова за техническую поддержку в рамках Программы развития МГУ.

### Список литературы

1. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J.I. // J. Amer. Ceram. Soc. 2008. **91**, N 9. P. 3058.
2. Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I., Sánchez-Monjaras T., Gutiérrez-Chavarría C.A. // J. of Eur. Ceram. Soc. 2004. **24**. P. 3541.
3. Yu D., Wu J., Zhou L. et al. // Comp. Sci. Technol. 2000. **60**, N 4. P. 499.
4. Ming He, Xin Feng, Xiaohua Lu et al. // J. of Mater. Sci. 2004. **39**. P. 3745.

### Investigation of the structural state of potassium polytitanate replaced by iron

M. S. Krivenkov<sup>a</sup>, A. I. Komyak<sup>b</sup>, A. A. Novakova

Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>krivenkov@physics.msu.ru, <sup>b</sup>komyak.aleksey@gmail.com.

Investigations were carried out for iron ion-substituted potassium polytitanates (PPTs). The mechanism of iron incorporation into the interlayer space of the PPTs, the chemical purity of the polytitanate powders, and the particle morphology were studied. The replacement of potassium ions in the polytitanate structure was experimentally observed and the degree of this substitution was numerically evaluated at different stages of preparation. It was shown that the iron incorporation into the interlayer space of polytitanate was accompanied by the formation of lepidocrocite, which follows from data of Moessbauer spectroscopy. It was found that in the iron ions incorporation process used in the experiment polytitanate particles agglomerate, which may be associated with the formation of lepidocrocite.

**Keywords:** potassium polytitanates, iron, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive analysis, lepidocrocite.

PACS: 68.37.Hk, 61.43.Gt.

Received 5 September 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2014).

### Сведения об авторах

1. Кривенков Максим Сергеевич — студент; тел.: (495) 939-12-26, e-mail: krivenkov@physics.msu.ru.

2. Комяк Алексей Игоревич — студент; (495) 939-12-26, e-mail: komyak.aleksey@gmail.com.

3. Новакова Алла Андреевна — доктор физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник, профессор; тел.: (495) 939-12-26, e-mail: novakova.alla@gmail.com.