

8. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
9. Лаабак Л.В., Кузьмина Н.Е., Худенко А.В., Томілов А.П. // Журн. орган. химии. -2006. -76, № 10. -С. 1745, 1746.
10. Zekany L., Nagypal I. PSEQUAD: a comprehensive program for the evaluation of potentiometric and/or spectrophotometric equilibrium data using analytical derivatives / in book Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum, 1985. -P. 291—353.
11. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. -New-York: Plenum Press, 1976. -V. 4. -P. 107.
12. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 3. -С. 15—19.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 27.02.2008

УДК 546.42'824'814

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська

## ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ТА ІЗОМОРФІЗМ СПОЛУК РУДЛЕСДЕНА-ПОПЕРА ТИПУ $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ( $B = Sn, Ti, n = 1, 2$ )

Визначено послідовності фазових перетворень при синтезі шаруватих перовскітоподібних сполук Рудлесдена-Попера типу  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Sn, Ti, n = 1, 2$ ) із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Показано існування в системах  $Sr_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$  та  $Sr_3Ti_{2-x}Sn_xO_7$  неперервного ряду твердих розчинів відповідно із одношаровою та двошаровою перовскітоподібною структурою.

Багаточисленним представникам сімейства сполук Рудлесдена-Попера (РП) загального складу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $n$  — число шарів октаєдрів  $BO_6$  у перовскітоподібному блоці) притаманний надзвичайно широкий спектр фізико-хімічних властивостей, який включає, зокрема, надпровідність, значний магнітоопір, сегнетоелектричні властивості, каталітичну активність [1]. Наявність зазначеного комплексу властивостей у сполук цього сімейства значною мірою обумовлена особливостями будови їх шаруватої перовскітоподібної структури (ШПС), в якій перовскітоподібні блоки  $[A_nB_nO_{3n}]$  з  $n$  шарів сполучених вершинами октаєдрів  $BO_6$  переважаються шарами АО, будова яких відповідає структурному фрагменту NaCl [1, 2].

Гомологічний ряд сполук  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  ( $n = 1—3$ ) із ШПС є прототипом сімейства сполук РП  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  [3, 4]. Представники цього ряду шаруватих титанатів представляють практичний інтерес як матеріали метал-оксидних транзисторів, твердих оксидних паливних чарунок та є фотокаталізаторами розкладу води [5, 6]. Відомі на сьогодні станати сімейства РП  $Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) менш досліджені, ніж відповідні шаруваті титанати, однак розмірна невідповідність шарів

$SrO$  і перовскітоподібних блоків  $[Sr_nSn_nO_{3n}]$  в їх ШПС [7] дає підстави очікувати наявність і у них цінного комплексу властивостей.

Одним із найбільш перспективних методів синтезу оксидних функціональних матеріалів є метод сумісного осадження компонентів, який дозволяє отримувати стехіометричні високоомогенні матеріали при відносно низьких температурах. Однак на відміну від інших методів синтезу (традиційної керамічної технології, синтезу у розплавах солей та механохімічного синтезу) [1, 8—12], особливості механізмів утворення сполук  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Sn, Ti$ ) при використанні енергозберігаючого низькотемпературного методу сумісного осадження на сьогодні детально не досліджені. Оскільки досить дієвим способом впливу на властивості оксидних сполук є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх структури, дослідження можливості ізоморфних заміщень атомів у ШПС сполук  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  також являє безсумнівний інтерес.

Метою даної роботи було дослідження послідовності фазових перетворень при синтезі одно- ( $n = 1$ ) та двошарових ( $n = 2$ ) сполук РП складу  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Sn, Ti$ ) із шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК) та визна-

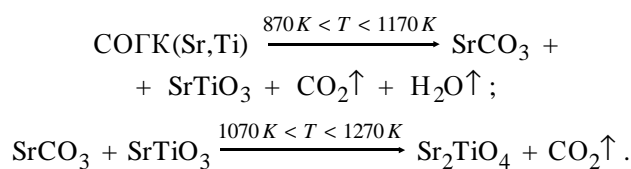
чення областей існування ШПС у системах типу  $Sr_{n+1}Ti_{n-x}Sn_xO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ).

В якості вихідних у роботі використані водні розчини  $Sr(NO_3)_2$ ,  $TiCl_4$  та  $SnCl_4$  марок х.ч., а осаджувачем був водний буферний розчин  $NH_4OH + (NH_4)_2CO_3$  з  $pH \approx 8.5$ . Дослідження фазових перетворень при синтезі сполук  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Sn, Ti, n = 1, 2$ ) здійснювалось шляхом сумісного осадження гідроксикарбонатів в амонійно-карбонатному буферному розчині з наступною послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти. Рентгенографічне дослідження термооброблених полікристалічних зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-3 ( $CuK_{\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр).

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 770—1670 К зразків із співвідношенням  $Sr : Ti = 2:1$  показали двостадійність механізму утворення одношарового  $Sr_2TiO_4$  із шихти СОГК стронцію і титану. Первинним безкарбонатним продуктом прожарювання вказаної Sr-, Ti-вмісної шихти СОГК, який починає утворюватися на першій стадії синтезу при  $870 K < T < 970 K$ , є проміжна фаза із структурою кубічного перовскіту

(табл. 1), період кристалічної ґратки якої співпадає з таким для сполуки  $SrTiO_3$  ( $a = 0,3900$  нм [1]).

Безпосереднє формування  $Sr_2TiO_4$  у результаті твердофазної взаємодії між  $SrTiO_3$  і утвореним при розкладі  $SrCO_3$  оксидом стронцію розпочинається при  $T > 1070 K$ , а повністю друга стадія синтезу завершується в інтервалі температур  $1170 K < T < 1270 K$  (табл. 1). З кристалографічної точки зору утворення одношарової ШПС сполуки  $Sr_2TiO_4$  полягає у введенні додаткового шару кубічного SrO між октаедрами  $TiO_6$  в структурі перовскіту  $SrTiO_3$ . Одержані дані дозволяють представити двостадійний процес утворення одношарового  $Sr_2TiO_4$  з шихти СОГК із співвідношенням  $Sr : Ti = 2:1$  (схема 1):



Механізм утворення двошарового  $Sr_3Ti_2O_7$  із СОГК стронцію і титану із співвідношенням  $Sr : Ti = 3:2$  виявився тристадійним (табл. 1). На

Т а б л и ц я 1

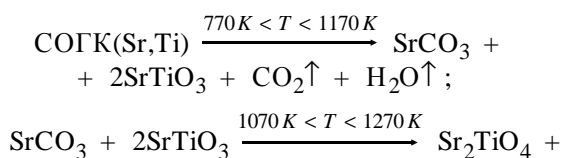
**Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної термообробки шихти СОГК із співвідношеннями  $Sr : Ti = 2:1; 3:2$  та періоди кристалічної ґратки утворених фаз**

T, К (2 год)	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки (нм)	
	Sr : Ti = 2:1	Sr : Ti = 3:2
770	$SrCO_3$	$SrCO_3$
870	$SrCO_3$	$SrCO_3 + SrTiO_3$ ( $a = 0.3899(2)$ )
970	$SrCO_3 + SrTiO_3$ ( $a = 0.3903(2)$ )	$SrTiO_3$ ( $a = 0.3902(1)$ ) + $SrCO_3$
1070	$SrCO_3 + SrTiO_3$ ( $a = 0.3899(1)$ )	$SrTiO_3$ ( $a = 0.3898(1)$ ) + $SrCO_3$
1170	$Sr_2TiO_4$ ( $a = 0.3883(1), c = 1.2553(6)$ ) + $SrTiO_3$ ( $a = 0.3886(2)$ ) + $SrCO_3$	$SrTiO_3$ ( $a = 0.3889(2)$ ) + $Sr_2TiO_4$ ( $a = 0.3887(2), c = 1.249(2)$ )
1270	$Sr_2TiO_4$ ( $a = 0.3878(2), c = 1.2576(7)$ )	$SrTiO_3$ ( $a = 0.3891(3)$ ) + $Sr_2TiO_4$ ( $a = 0.3887(1), c = 1.256(1)$ ) + сліди $Sr_3Ti_2O_7$
1370	$Sr_2TiO_4$ ( $a = 0.3877(2), c = 1.2576(8)$ )	$Sr_2TiO_4$ ( $a = 0.3888(2), c = 1.255(1)$ ) + $SrTiO_3$ ( $a = 0.3892(3)$ ) + $Sr_3Ti_2O_7$ ( $a = 0.3898(5), c = 2.027(4)$ )
1470	$Sr_2TiO_4$	$Sr_3Ti_2O_7$ ( $a = 0.3897(1), c = 2.0310(9)$ ) + $SrTiO_3$ ( $a = 0.3897(1)$ ) + $Sr_2TiO_4$ ( $a = 0.3894(3), c = 1.257(1)$ )
1570	$Sr_2TiO_4$	$Sr_3Ti_2O_7$ ( $a = 0.3899(1), c = 2.0321(0)$ ) + сліди $SrTiO_3$ ( $a = 0.38938(1)$ ) + сліди $Sr_2TiO_4$ ( $a = 0.3897(3), c = 1.256(2)$ )
1670	$Sr_2TiO_4$	$Sr_3Ti_2O_7$ ( $a = 0.3897(1), c = 2.0326(9)$ )
1570 (ударна термообробка $C_{\text{ОГК}}$ )	$Sr_2TiO_4$	$Sr_3Ti_2O_7$ ( $a = 0.38968(9), c = 2.0326(6)$ )

\* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту.

першій стадії при  $770\text{ K} < T < 1170\text{ K}$  відбувається утворення перовскіту  $\text{SrTiO}_3$ . Подальше підвищення температури термообробки ( $T > 1070\text{ K}$ ) приводить до утворення одношарового  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  шляхом входження шару  $\text{SrO}$  між октаедрами  $\text{TiO}_6$  у структурі перовскіту  $\text{SrTiO}_3$ . Утворення ж  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  починається на третій стадії синтезу при  $T > 1170\text{ K}$  у результаті твердофазної взаємодії між  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  і  $\text{SrTiO}_3$ , кристалографічна природа якої полягає в “дорощуванні” перовскітом  $\text{SrTiO}_3$  другого шару октаедрів  $\text{TiO}_6$  в одношарових перовскітоподібних блоках  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ .

В цілому одержані дані (табл. 1) свідчать про таку послідовність фазових перетворень при синтезі двошарового  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  з шихти СОГК із співвідношенням  $\text{Sr} : \text{Ti} = 3:2$  (схема 2):

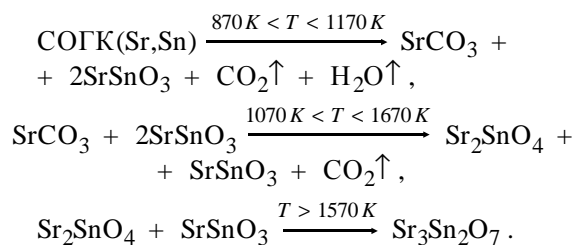


Т а б л и ц я 2

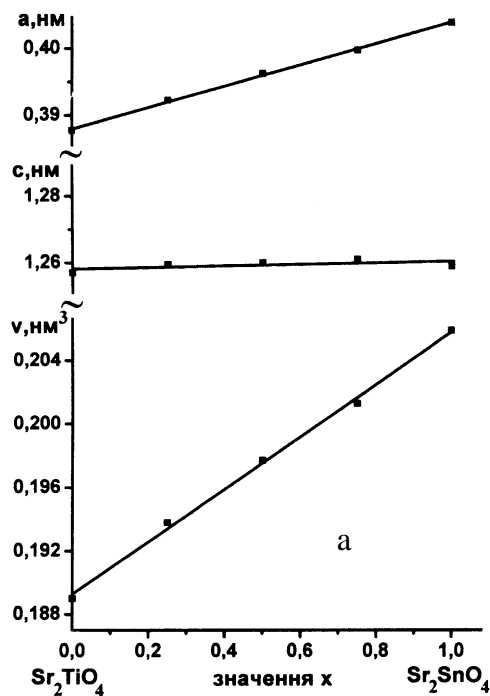
**Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної термообробки шихти СОГК із співвідношеннями  $\text{Sr} : \text{Sn} = 2:1$ ,  $3:2$  та періоди кристалічної ґратки утворених фаз**

$T$ , К (2 год)	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки (нм)	
	$\text{Sr} : \text{Sn} = 2:1$	$\text{Sr} : \text{Sn} = 3:2$
870	$\text{SrCO}_3$	$\text{SrCO}_3$
970	$\text{SrCO}_3 + \text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.4020(6)$ )	$\text{SrCO}_3 + \text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.401$ )
1070	$\text{SrCO}_3 + \text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.4020(3)$ )	$\text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.4030(3)$ ) + $\text{SrCO}_3$
1170	$\text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.4025(1)$ ) + $\text{SrCO}_3$ + $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ( $a = 0.4040(3)$ , $c = 1.253(1)$ )	$\text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.4029(1)$ ) + $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ( $a = 0.4041(5)$ , $c = 1.255(1)$ ) + $\text{SrCO}_3$
1270	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ( $a = 0.4046(1)$ , $c = 1.2584(3)$ )	$\text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.4043(2)$ ) + $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ( $a = 0.4047(4)$ , $c = 1.2580(9)$ )
1370	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ( $a = 0.4038(2)$ , $c = 1.2541(7)$ )	$\text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.4036(1)$ ) + $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ( $a = 0.405(1)$ , $c = 1.253(2)$ )
1470	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ( $a = 0.4038(2)$ , $c = 1.2563(7)$ )	$\text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.4032(1)$ ) + $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ( $a = 0.4041(3)$ , $c = 1.257(1)$ )
1570	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ( $a = 0.4048(1)$ , $c = 1.2582(4)$ ) + $\text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.4056(7)$ )
1670	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ( $a = 0.4040(1)$ , $c = 1.2554(4)$ ) + $\text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.4046(6)$ )
1670 (4 год)	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ( $a = 0.40466(8)$ , $c = 1.2590(3)$ ) + $\text{SrSnO}_3$ ( $a = 0.4054(7)$ ) + $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ( $a = 5.713(3)$ , $b = 5.724(2)$ , $c = 20.66(1)$ )
1670 ("ударна" термообробка СОГК)	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$	$\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ( $a = 5.707(2)$ , $b = 5.726(3)$ , $c = 20.654(9)$ )

\* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту.



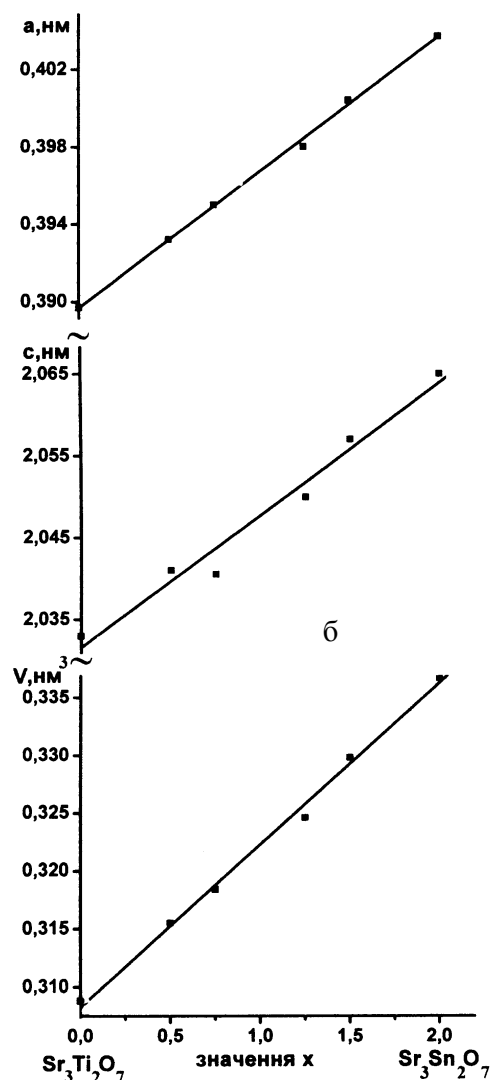
Слід відзначити досить суттєву неповноту синтезу  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ , навіть після чотиригодинного прожарювання при 1670 К продуктів послідовної термообробки шихти СОГК, що викликано, очевидно, кінетичними труднощами протікання гетерогенних дифузійних процесів взаємодії між  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$  і  $\text{SrSnO}_3$  і обумовлено специфікою саме послідовного режиму термообробки шихти СОГК. Це припущення підтверджується тим, що при ударному режимі термообробки (прокалка зневодненої рентгеноаморфної шихти СОГК одразу при високій температурі, при якій відбувається одночасне протікання як процесів утворення проміжних кристалічних продуктів, так і процесів їх твердофазної взаємодії між собою з утворенням власне двошарового  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ) практично чистий  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  одержується вже після двохгодинної термообробки при 1670 К (табл. 2). Деяке зниження температури



Залежності величин періодів кристалічних ґраток і об'ємів елементарних тетрагональних комірок фаз  $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_7$  (а) і  $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$  (б) від складу (значення  $x$ ).

досягнення повноти взаємодії при застосуванні ударного режиму термообробки СОГК має місце і у випадку синтезу  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  (табл. 1).

З одержаних результатів видно, що утворення ШПС сполук РП типу  $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}$ ) із систем СОГК відбувається за багатостадійним механізмом із утворенням на першій стадії структури типу перовскіту (для якої  $n = \infty$ ) та наступним формуванням із неї ШПС від найпростішої до більш складної. Можна припустити, що поява додаткових стадій утворення більш простих проміжних структурних типів при формуванні із СОГК двошарової ШПС сполук  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_7$  ( $\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}$ ) обумовлена, очевидно, труднощами безпосереднього утворення високоупорядкованої довгоперіодної структури з аморфних систем СОГК із початковим статистичним розподілом атомів металів.



Порівняльний аналіз температурних інтервалів фазових перетворень при послідовній термообробці шихти Ti- і Sn-вмісної шихти СОГК показує, що величини температур завершення синтезу сполук  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Ti, Sn$ ) визначаються, в основному, товщиною (числом ( $n$ ) шарів октаедрів  $BO_6$ ) перовскітоподібних блоків їх ШПС. Зокрема, утворення із СОГК одношарових  $Sr_2BO_4$  ( $B = Ti, Sn$ ) відбувається в інтервалі температур  $1070 K < T < 1270 K$ , а збільшення числа шарів октаедрів  $BO_6$  у перовскітоподібних блоках ШПС сполук РП типу  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Sn, Ti$ ) до двох приводить до досить суттєвого (на декілька сот градусів) підвищення температури повного завершення синтезу як  $Sr_3Ti_2O_7$  ( $1570 K < T < 1670 K$ ), так і  $Sr_3Sn_2O_7$  ( $T > 1670 K$ ) (табл. 1, 2). Слід також відзначити набагато вищу температуру початку твердофазної гетерогенної взаємодії компонентів у проміжній системі  $Sr_2SnO_4$ — $SrSnO_3$  ( $1570 K < T < 1670 K$ ) у порівнянні із температурою початку взаємодії у відповідній Ti-вмісній системі  $Sr_2TiO_4$ — $SrTiO_3$  ( $1170 K < T < 1270 K$ ). Очевидно, саме низька реакційна здатність компонентів проміжної системи  $Sr_2SnO_4$ — $SrSnO_3$  і обумовлює більш високу температуру завершення синтезу для  $Sr_3Sn_2O_7$  у порівнянні із такою для  $Sr_3Ti_2O_7$ .

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків складу  $Sr_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$  та  $Sr_3Ti_{2-x}Sn_xO_7$  при  $1670 K$  показав, що в обох досліджуваних системах існує неперервна область фаз із ШПС. Дифрактограми одношарових фаз  $Sr_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$  та двошарових фаз  $Sr_3Ti_{2-x}Sn_xO_7$  подібні таким для відповідних вихідних індивідуальних сполук  $Sr_2BO_4$  та  $Sr_3B_2O_7$  ( $B = Ti, Sn$ ) і проіндексовані методом Іто у тетрагональній сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах значених фаз (присутні відбиття типів  $hkl$  із  $h+k+l=2n$ ,  $hk0$  із  $h+k=2n$ ,  $0kl$  із  $k+l=2n$ ,  $0k0$ ,  $00l$  із  $k, l=2n$ ) відповідає просторовій групі  $I4/mmm$ . Слід зазначити, що згідно з [7] елементарна комірка  $Sr_3Sn_2O_7$  має слабку ромбічну деформацію (пр.гр. *Стсм*). Оскільки виконання задач роботи вимагало проведення аналізу однотипних кристалографічних характеристик усіх об'єктів, то для індексування дифрактограми двошарового  $Sr_3Sn_2O_7$  нами була використана псевдотетрагональна установка  $Sr_3Sn_2O_7$  із  $a_T \approx (a_p + b_p)/2\sqrt{2}$ ,  $c_T \approx c_p$ .

Як видно із рисунку, залежності періодів кристалічних ґраток та об'ємів елементарних тетрагональних комірок фаз  $Sr_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$  і  $Sr_3Ti_{2-x}Sn_xO_7$  від складу (значення  $x$ ) мають лінійний характер, що дає підстави розглядати їх

як неперервні ряди твердих розчинів із одно- та двошаровою ШПС.

Таким чином, результати проведених досліджень показали, що механізм синтезу із систем СОГК одно- і двошарових шаруватих перовскітоподібних сполук РП типу  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Sn, Ti, n = 1, 2$ ) є багатостадійним і включає стадії утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів. Характер послідовності фазових перетворень при синтезі значених сполук із СОГК визначається товщиною перовскітоподібних блоків сполук РП типу  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Sn, Ti, n = 1, 2$ ), а для однотипних сполук  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  не залежить від їх складу. Одержані результати показали існування в системах  $Sr_{n+1}Ti_{n-x}Sn_xO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) неперервних рядів твердих розчинів із ШПС.

**РЕЗЮМЕ.** Установлены последовательности фазовых превращений при синтезе слоистых перовскитоподобных соединений Руддлсдена–Поппера типа  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $B = Sn, Ti, n = 1, 2$ ) из систем совместно осажженных гидроксокарбонатов. Показано существование в системах  $Sr_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$  и  $Sr_3Ti_{2-x}Sn_xO_7$  непрерывного ряда твердых растворов соответственно с однослойной и двухслойной перовскитоподобной структурой.

**SUMMARY.** The sequences of phases transformations at synthesis of layered perovskite-like Ruddlesden–Popper compounds  $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$ -type ( $B = Sn, Ti, n = 1, 2$ ) from the systems of co-precipitated hydroxy-carbonates has been determined. The existence in systems  $Sr_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$  and  $Sr_3Ti_{2-x}Sn_xO_7$  persistent row of solid solutions accordingly with mono-slab and two-slab perovskite-like structure is shown.

1. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides. -New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998.
2. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
3. Ruddlesden S.N., Popper P. // Acta Cryst. -1957. -10, № 8. -P. 538—539.
4. Ruddlesden S.N., Popper P. // Ibid. -1958. -11, № 1. -P. 54—55.
5. Haeni J., Theis C., Schlom D. et al. // Appl. Phys. Lett. -2002. -78. -P. 3292—3294.
6. Ko Y.-G., Lee W. // Catal. Lett. -2002. -83, № 3–4. -P. 157—160.
7. Green M.A., Prassides K., Day P., Neumann D.A. // Inorg. Mater. -2000. -2, № 1. -P. 35—41.
8. Зверева И.А. Дис. ... д-ра хим. наук. -Санкт-Петербург, 2005.

9. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. -2007. -77, № 6. -С. 887—889.
10. Shaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1455—1471.
11. Liu Y., Lu Y., Xu M., Zhoun L. // J. Amer. Ceram. Soc. -2007. -90, № 6. -P. 1774—1779.
12. Hungrha T., Hungrha A-B., Castro A. // J. Sol. St. Chem. -2004. -177, № 4-5. -P. 1559—1566.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.10.2007

УДК 543.272.2

**И.П. Матушко, В.К. Яцимирский, Н.П. Максимович, Е.В. Ищенко, А.П. Рипко, Н.М. Деркаченко**  
**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМОТИРОВАННЫХ 3d-МЕТАЛЛАМИ**  
**СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SnO<sub>2</sub>**  
**В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

Изучена каталитическая активность сенсорных материалов на базе диоксида олова с добавками кобальта, никеля, железа или меди в реакции окисления монооксида углерода. Показано, что степень превращения CO проходит через максимум при увеличении количества каждой из добавок. Полученные результаты объясняются влиянием на катализ границы раздела фаз между диоксидом олова и нанесенной добавкой.

Монооксид углерода является токсичным газом. Для контроля его содержания в окружающем воздухе широкое распространение получили адсорбционно-полупроводниковые сенсоры, основным газочувствительным материалом которых является SnO<sub>2</sub> с примесями различных катализаторов [1, 2]. Газовые сенсоры работают при высоких температурах (573—673 К) [3]. Их чувствительность во многом определяется процессами, протекающими на поверхности газочувствительного слоя, и, в частности, каталитическим окислением анализируемого газа [4, 5].

Цель данной работы — исследование каталитических свойств в реакции окисления CO сенсорных полупроводниковых материалов на основе диоксида олова с добавками 3d-металлов (кобальта, железа, никеля, меди).

Сенсорные материалы готовили соосаждением гидроксидов олова и сурьмы с последующим высушиванием при 363 К и спеканием осадка на воздухе при 973 К. Полученный порошок полупроводникового материала пропитывали затем растворами хлоридов кобальта, железа, никеля или меди разных концентраций (1.6·10<sup>-2</sup>—6·10<sup>-2</sup> моль/л для Co и Fe, 0.025·10<sup>-2</sup>—0.4·10<sup>-2</sup> моль/л для Ni и 0.2·10<sup>-2</sup>—1.5·10<sup>-2</sup> моль/л для Cu) и спекали при 863 К на воздухе. Катализаторы на основе полученных сенсорных материалов готовили таблетированием с последующим измельчением на гранулы размером 0.25—0.5 мм. Содержание переходного металла в образцах определяли мето-

дом атомно-абсорбционной спектроскопии. Величину удельной поверхности образцов (S<sub>уд</sub>) определяли методом тепловой десорбции аргона. Рентгенофазовый анализ показал наличие только фазы SnO<sub>2</sub>. Остальные вещества, которые находятся в образцах в весьма малых количествах, рентгенофазовым анализом не обнаруживаются.

Состояние элементов и их содержание в поверхностном слое сенсорного материала определяли методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (спектрофотометр Kratos-800 XPS с излучением AlK<sub>α</sub>, hv=1486.6 эВ). Данные приведены в табл. 1. Установлено, что Sn, Sb, Fe, Co, Ni и Cu находятся в максимальных степенях окисления, что естественно после прокаливания образцов на воздухе при высоких температурах в процессе приготовления. Содержание кислорода, входящего в состав кристаллической решетки оксидов, можно оценить через соответствующие соединения — SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO. Результат приведен в табл. 1 в скобках. Видно, что содержание кислорода в поверхностном слое образцов больше, чем это дает оценка для кислорода решетки в объеме.

Каталитическую активность образцов измеряли на установке проточного типа при атмосферном давлении при концентрации монооксида углерода 0.1 % об. Анализ CO проводили хроматографическим методом (хроматограф GC-14B, Shimadzu). Навеска каждого из катализаторов была равна 0.25 г, скорость потока реакционной смеси составляла 0.03 л/мин. Мерой каталитической

© И.П. Матушко, В.К. Яцимирский, Н.П. Максимович, Е.В. Ищенко, А.П. Рипко, Н.М. Деркаченко, 2008