

Таким чином, введення на поверхню носія груп –COOH з певною енергією зв'язку приводить до зростання каталітичної активності нанесених Cu-Co-Fe-каталізаторів за рахунок взаємодії цих груп з активною фазою. Активоване вугілля легко піддається необхідній модифікації і може бути перспективним носієм для високоактивних оксидних каталізаторів окиснення CO. Перспективним є напрямок подальших робіт по модифікації поверхні інших носіїв з одержанням поверхневих груп –COOH із необхідною енергією зв'язку з поверхневим шаром носія.

РЕЗЮМЕ. Показано, что активированный уголь, модифицированный малеиновым ангидридом, является перспективным носителем оксидных катализаторов окисления CO. При нанесении на поверхность модифицированного активированного угля активной фазы Cu-Co-Fe-оксидного катализатора (Cu — 90.25, Co — 4.75, Fe — 5.00 % мас.) образуются каталитически активные системы с температурами 100 %-го превращения CO 192—195 °C. Каталитическая активность полученных систем коррелирует с концентрацией и устойчивостью поверхностных карбоксильных групп.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.10.2008

УДК 546.548.55

Т.О. Малаховська, О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ СПОЛУК $Tl_4SnS_4(Se_4)$ І $Tl_2SnS_3(Se_3)$

Методом Бріджмена вирошено монокристали сполук $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$, досліджено їх деякі фізико-хімічні, електрофізичні та термоелектричні властивості. Встановлено, що зазначені тернарні халькогеніди характеризуються високими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС, причому сульфурвмісні аналоги мають вищі показники, ніж селенвмісні.

За даними роботи [1] складні телуриди, які утворюються в системах $Tl-Me^{IV}-Te$, є ефективними перетворювачами теплової енергії. Водночас відомості про термоелектричні властивості їх сульфідних та селенідних аналогів досить обмежені. З огляду на сказане, мета даної роботи полягала в одержанні та дослідженні термоелектричних властивостей монокристалів деяких тернарних сполук з конгруентним характером плавлення, що утворюються в системах $Tl-Sn-S(Se)$, зокрема $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$.

SUMMARY. It is shown, that activated carbon modified with maleic anhydride is a prospective carrier for oxide catalysts of CO oxidation. The supporting of active phase of Cu-Co-Fe-oxide catalysts (Cu — 90.25, Co — 4.75, Fe — 5.00 % mas.) on modified activated carbon lead to formation of catalytically active systems with $T_{100\%} = 192-195$ °C. The catalytic activity of investigated systems is correlated with stability of surface carboxylic groups.

1. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев, Наук. думка, 2002.
2. Zhdanov V.P. // J. Chem. Phys. -2007. -126. -074706.
3. Конгурова І.В. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2006.
4. Яцимирський В.К., Максимов Ю.В., Суздаев И.П. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2003. -39, № 3. -С. 185—189.
5. Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2004. -Вип. 10. -С. 128—131.
6. Ischenko E.V., Yatsimirsky V.K., Dyachenko A.G. et al. // Polish J. Chem. -2008. -82. -P. 291—297.

Умови синтезу зазначених сполук розроблялися на основі діаграм стану систем $Tl_2S(Se)-SnS_2(Se)_2$, які досліджені і описані в роботах [2, 3]. Синтез вихідної шихти здійснювали сплавленням стехіометричних кількостей елементарних компонентів високого ступеня чистоти у вакуумованих кварцевих ампулах. Максимальні температури синтезу на 50 К перевищували температури плавлення відповідних тернарних сполук. Ідентифікацію сполук здійснювали методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) (ДРОН-4,

© Т.О. Малаховська, О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, 2009

Т а б л и ц я 1

Параметри кристалічної ґратки сполук $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$

Сполука	Пр.гр.	Розраховані				Літературні				Посилання
		a, Å	b, Å	c, Å	β	a, Å	b, Å	c, Å	β	
Tl_4SnS_4	$P2_1/c$	8.247	8.113	15.164	78.9	8.395	8.280	15.398	103.7	[5]
Tl_4SnSe_4	$P2_1/c$	8.475	8.417	15.832	102.5	8.480	8.410	15.800	102.4	[6]
Tl_2SnS_3	$C12/m1$	23.037	3.851	7.388	88.5	23.030	3.834	7.379	94.1	[7]
Tl_2SnSe_3	$Pnam$	8.058	8.213	21.305	—	8.051	8.169	21.240	—	[8]

CuK_{α} -випромінювання).

За одержаними дифрактограмами з використанням програми UnitCell [4] розраховано параметри кристалічних ґраток синтезованих сполук (табл. 1). Одержані нами результати узгоджуються із літературними [5–8].

Монокристали сполук $Tl_2SnS_3(Se_3)$, $Tl_4SnS_4(Se_4)$ вирощували спрямованою кристалізацією методом Бріджмена [9]. Ріст монокристалів проводили у спеціально підготовлених кварцевих ампулах при температурному градієнті у точці кристалізації 1.5–2.5 К/мм, швидкості переміщення фронту кристалізації — 1.2 мм/добу та швидкості охолодження в зоні кристалізації до кімнатної температури не більше 30 К/год.

Одержані монокристали сполук $Tl_4SnS_4(Se_4)$, $Tl_2SnS_3(Se_3)$ сірого кольору з металічним блиском, стійкі на повітрі. Максимальна довжина кристалів 15–20 мм, діаметр 7–13 мм. Температура плавлення, розраховані значення ентальпії та ентропії плавлення і густина (визначена методом гідростатичного зважування) вирощених кристалів наведені у табл. 2.

Т а б л и ц я 2

Фізико-хімічні властивості монокристалів сполук $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$

Сполука	$T_{пл}$, К	d , г/см ³			$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$\Delta S_{пл}$, Дж/моль·К
		експ.	рент.			
			розр.	літ. [5–8]		
Tl_4SnS_4	730	6.79	7.10	6.80	49	68
Tl_4SnSe_4	715	6.29	6.31	6.32	25	35
Tl_2SnS_3	696	6.23	6.32	6.37	40	57
Tl_2SnSe_3	732	7.15	7.20	7.27	22	30

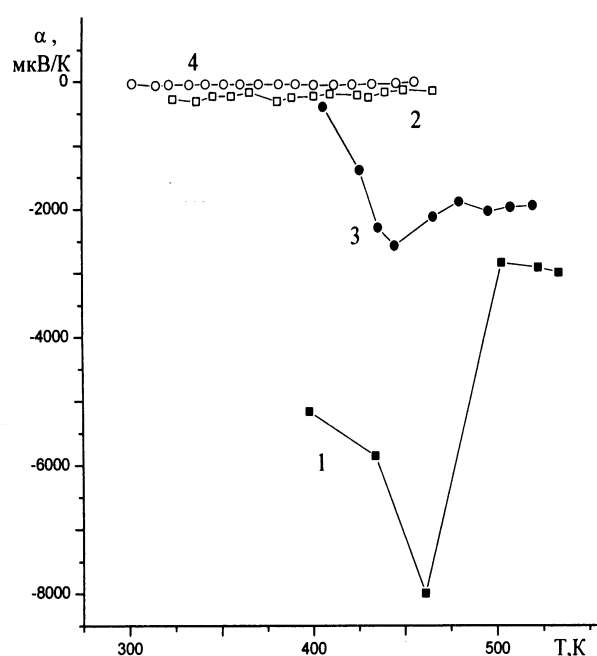


Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС монокристалів Tl_2SnS_3 (1); Tl_2SnSe_3 (2); Tl_4SnS_4 (3) і Tl_4SnSe_4 (4).

На спеціально виготовлених монокристалічних зразках циліндричної форми ($d=7-8.5$ мм, $l=7-12$ мм) сполук $Tl_4SnS_4(Se_4)$ та $Tl_2SnS_3(Se_3)$ методом Хармана [10] у температурному інтервалі 325–550 К досліджено термоелектричні властивості. Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС зазначених зразків представлена на рис. 1. Як бачимо, за даних умов тернарні халькогеніди мають високі значення коефіцієнта термо-ЕРС.

Усі досліджені тернарні сполуки характеризуються від'ємними показни-

ками α , що вказує на n -тип їх провідності. Сульфурвмісні кристали за абсолютними значеннями коефіцієнта термо-ЕРС суттєво перевищують селенвмісні (табл. 3), що є цілком закономірним, оскільки перші, у порівнянні з другими, мають більшу складову ковалентного характеру хімічного зв'язку та більше значення питомого опору.

Усі отримані кристали є низькоомними, їхні значення питомого опору знаходяться в межах $1\text{--}1\cdot 10^3$ Ом·м (табл. 3). Зменшення значень питомого опору при ізовалентній заміні $S \rightarrow Se$ вказує на збільшення металеві компоненти хімічного зв'язку, що добре узгоджується із зміною значень ентальпії та ентропії плавлення (табл. 2).

Т а б л и ц я 3

Термоелектричні показники монокристалів $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$

Сполука	ρ , Ом·м (298 К)	$\alpha_{\text{макс}}$, мкВ/град	ΔE_a , eВ
Tl_4SnS_4	20	-2576 (445 К)	0.31; 0.71
Tl_4SnSe_4	1.0	-97 (345 К)	0.29
Tl_2SnS_3	$9\cdot 10^3$	-8000 (461 К)	0.22; 0.5
Tl_2SnSe_3	41	-316 (380 К)	0.49; 0.87

Зміна температурної залежності електропровідності (рис. 2) засвідчує напівпровідниковий характер одержаних фаз. При цьому для Tl_4SnSe_4 у дослідженому температурному інтервалі спостерігається один домішковий рівень із значенням енергії активації $E_a=0.29$ eВ, а для сполук Tl_4SnS_4 , $Tl_2SnS_3(Se_3)$ — по два домішкових рівня: 0.31 і 0.71 eВ для Tl_4SnS_4 , 0.22 і 0.50 eВ для Tl_2SnS_3 та 0.49 і 0.87 eВ для Tl_2SnSe_3 . Власної провідності в умовах експерименту не досягнуто.

Таким чином, проведені дослідження показали, що кристали сполук Tl_2SnS_3 та Tl_4SnS_4 є перспективними термоелектричними матеріалами.

РЕЗЮМЕ. Методом Бриджмена вирощені монокристалли сполук $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$, дослідовані їхні деякі фізико-хімічні, електрофізичні та термоелектричні властивості. Показано, що досліджувані трійні халькогеніди характеризуються високими значеннями коефіцієнта термо-ЕДС,

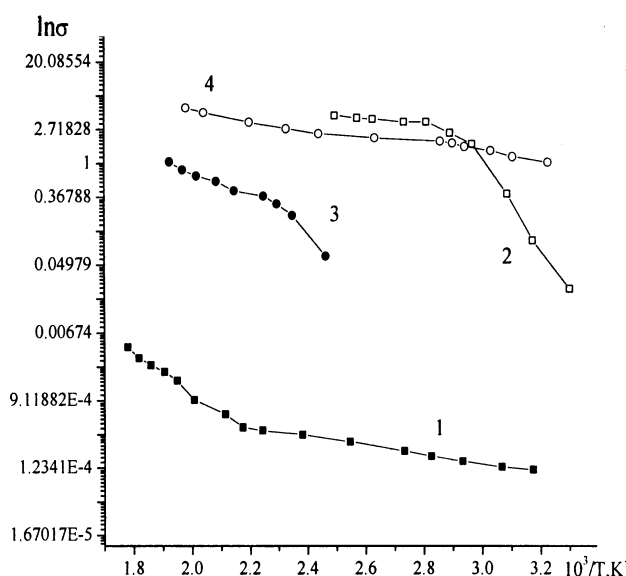


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності монокристалів Tl_2SnS_3 (1); Tl_2SnSe_3 (2); Tl_4SnS_4 (3) і Tl_4SnSe_4 (4).

причем замена селена на серу сопровождается увеличением соответствующих параметров.

SUMMARY. The $Tl_4SnS_4(Se_4)$ and $Tl_2SnS_3(Se_3)$ single crystals have been grown up by Bridgman method. The physicochemical, electrophysical and thermoelectric properties have been investigated for them. The high Seebeck coefficients of thermo-EMF were established for Tl_4SnS_4 and Tl_2SnS_3 .

1. Dichi E., Sghair M., Kra G. // Alloys and Compounds. -2008. -**458**. -P. 109—114.
2. Староста В.И. Дис. ... канд. хим. наук. -Ужгород, 1984.
3. Houenou P., Eholie R. // C.R. Acad. Sc. Paris. -1976. **C283**, № 16. -P. 731—733.
4. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. // Mineralogical Magazine. -1997. -**61**. -P. 65—77.
5. Klepp K.O. // ZNBAD-39. -1984. - P. 705—712.
6. Akinochi G., Houenou P., Oyetola S. et al. // J. Solid State Chem. -1991. -**93**. -P. 336—340.
7. Klepp K.O. // MOCMB 115. -1984. -P. 1133—1142.
8. Jaulmes S., Houenou P. // Mater. Res. Bul. -1980. -**15**. -S. 911—915.
9. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. -М.: Недра, 1977.
10. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M.J. // J. Appl. Phys. -1959. -**30**, № 9. -P. 1351—1359.