

УДК 544.478.01:543.21

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ  
ТИТАНАТОВ СТРОНЦИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ****Л.С. Довлитова, Д.В. Иванов, Л.А. Исупова, В.В. Малахов***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: dsl@catalysis.ru

*Статья поступила 12 марта 2014 г.*

Представлены результаты применения стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) для анализа смешанных оксидов с перовскитоподобной структурой. Исследованы приготовленные механохимическим методом образцы  $Sr_1Ti_{0,9}Mg_{0,1}O_3$  со стехиометрией перовскита  $ABO_3$  и  $Sr_2Ti_{0,9}Mg_{0,1}O_4$  со стехиометрией слоистого перовскита  $A_2BO_4$  (где  $A = Sr^{2+}$ ;  $B = Ti^{4+}, Mg^{2+}$ ) до и после каталитических испытаний. Изложены условия обнаружения, идентификации и количественного определения различных фаз в составе образцов. Методом ДР был определен состав поверхности исходных образцов и установлены изменения после каталитических испытаний. Проведено сопоставление результатов ДР с результатами РФА.

DOI: 10.15372/JSC20150412

**Ключевые слова:** стехиография, метод дифференцирующего растворения, фазовый состав, композитные катализаторы, слоистые перовскиты.

**ВВЕДЕНИЕ**

Смешанные оксиды с перовскитоподобной структурой  $ABO_3$  (где  $A$  — щелочной, щелочно-земельный металл, а  $B$  —  $3d$ -катион) представляют интерес благодаря высокой активности и стабильности как катализаторы различных высокотемпературных процессов, протекающих с участием кислорода, таких как полное и селективное окисление углеводородов, разложение окислов азота, окислительная димеризация метана и др. Каталитические свойства перовскитов в этих реакциях зависят от фазового и поверхностного состава, дефектности структуры, подвижности поверхностного и объемного кислорода. В настоящее время большой интерес для исследования представляют композитные катализаторы с определенной микроструктурой и состоящие из разных перовскитоподобных фаз. Поэтому понимание взаимосвязи между составом, микроструктурой и каталитическими свойствами композита является первостепенной задачей для поиска новых эффективных катализаторов. В отличие от известных физических и химических методов фазового анализа метод дифференцирующего растворения (ДР) позволяет одновременно решать три задачи химического анализа — обнаружения, идентификации и количественного определения состава многофазных твердых веществ без использования эталонных образцов индивидуальных фаз. Метод ДР позволяет также анализировать изменение состава композита по глубине частицы и делать заключение об образовании фаз постоянного или переменного состава, а также выявить особенности микроструктуры частиц. В ряде случаев это делает метод ДР незаменимым для решения задач фазового анализа многоэлементных многофазных материалов [ 1 ]. В данной работе продемонстрировано использование метода ДР для

анализа многофазных систем на основе титанатов стронция со структурой перовскита и слоистого перовскита, которые являются катализаторами процесса окислительной димеризации метана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объекты исследования.** Объектами исследования являются образцы смешанных оксидов со стехиометрией перовскита —  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  и слоистого перовскита —  $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$  до и после каталитических испытаний в реакции окислительной димеризации метана при  $T = 850\text{—}900\text{ }^\circ\text{C}$  (состав реакционной смеси 20 %  $\text{CH}_4 + 5\text{ } \%$   $\text{O}_2$  в He). Образцы были приготовлены механохимическим методом.

Механохимическую активацию смеси исходных оксидов и карбонатов соответствующих металлов в стехиометрической пропорции проводили в активаторе АПФ-5 в течение 3 мин при соотношении массы шаров к массе исходных реагентов 3:1 (диаметр шаров 6 мм, загрузка барабана из расчета на 15 г катализатора, ускорение 40 г) с последующим прокаливанием при  $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе.

В исследуемых образцах  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  и  $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$  определяли количественный состав фаз и распределение фаз по глубине частиц.

**Приборы и методики.** Метод ДР — инструментальный метод, в котором анализ проводили с помощью стехиографа в проточном динамическом режиме растворения — при увеличении во времени концентрации и температуры растворителя. Поток образующегося раствора навески пробы со скоростью 3,6 мл/мин поступает непосредственно в детектор-анализатор стехиографа — спектрометр АЭС ИСП [ 2, 3 ].

В ДР-анализе образцов использовали режим стехиографического титрования. Проточный динамический режим растворения начинали с воды, затем переходили к растворам  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  (1:10) и  $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:1). В последней смеси кислот процесс завершался полным растворением навесок образцов. Весь процесс растворения проводили при повышении температуры от 25 до 90 $^\circ\text{C}$ . Элементный состав потока образующегося раствора определяли каждые 5 с по спектральным линиям элементов (нм): Sr 421,5, Mg 280,2, Ti 337,2. Кислород методом АЭС ИСП не определяется. Формирование условий всех стадий ДР-анализа, а также расчетов его подробно описаны в [ 4 ].

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра URD-6 в монохроматизированном  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Эксперименты проводили на воздухе. Съемку образцов осуществляли в диапазоне от 10 до 80 $^\circ$  с шагом 0,05 $^\circ$ . Идентификацию полученных фаз проводили по картотеке рентгенографических данных ICDD PDF. Для определения количественного состава фаз по методу Ритвельда использовали программу FullProf.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приоритетными объектами исследования методом ДР являются смеси твердых неорганических фаз. В процессе стехиографического титрования изменение величины химического потенциала растворителя обеспечивает последовательное растворение фаз из их смесей. Вид получаемых стехиограмм фаз не зависит от условий растворения, характеристик дисперсности и вариаций реальной структуры твердых фаз. Однако, как и в любом другом физико-химическом методе, в методе ДР существуют ограничения, хотя они и немногочисленны. Одним из таких ограничений является невозможность использования метода ДР для исследования твердых фаз со слоистой структурой. Это связано со спецификой структуры таких веществ, приводящей к несоответствию состава раствора составу растворяющейся твердой фазы.

Слоистые перовскитоподобные оксиды  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  (где  $n = 1\text{—}3$ ) имеют тетрагональную кристаллическую решетку и относятся к структурам фаз Раддлсдена—Поппера. В зависимости от типа слоистого перовскита —  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  — они состоят из чередующихся слоев со структурами перовскита  $\text{SrTiO}_3$  (P) и каменной соли  $\text{SrO}$  (RS). Катионы  $\text{Sr}^{2+}$  в структуре каменной соли связаны с перовскитными слоями достаточно слабо. По этой причине пе-

перовскитоподобные слоистые оксиды проявляют ионно-обменные свойства. Так, в водной среде могут протекать процессы гидратации и замещения катионов металла на протоны, а в кислой среде — процесс кислотного выщелачивания катионов  $\text{Sr}^{2+}$  [ 5 ]. Тип слоистого перовскита, образованного по принципу сочленения фрагментов структуры (P) и (RS), определяет ее термодинамическую устойчивость и стабильность в различных средах. Любая слоистая структура будет подвергаться разложению, поскольку в ее структуре уже существуют фрагменты, которые могут стать прекурсорами выделяемых фаз: перовскита и SrO [ 6 ].

С точки зрения кристаллохимии при определенных термодинамических условиях структурный тип слоистого перовскита стремится перейти в более устойчивую структуру либо перовскита, либо в слоистую структуру, но с большим числом перовскитовых слоев [ 7 ]. С учетом сказанного слоистый перовскит типа  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  с соотношением P/RS = 1:1 является менее устойчивым по сравнению с типом  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , а тот в свою очередь уступает по устойчивости типу  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  с утроенной толщиной перовскитных слоев. Можно предположить, что при определенных условиях динамического режима растворения структура слоистого перовскита типа  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  во время ДР может стать неустойчивой и разложиться на структурно родственные фазы — SrO и  $\text{SrTiO}_3$ . Кроме того, перовскит, образованный после распада слоистой структуры, может отличаться по устойчивости от перовскита, полученного во время синтеза, вследствие своей дефектности и подвергаться дальнейшему выщелачиванию SrO до образования  $\text{TiO}_2$ .

**Образец  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  до каталитических испытаний.** В табл. 1 представлены результаты определения фазового состава исходного образца  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ , полученные методом ДР. Результаты РФА представлены в табл. 2. Из результатов РФА следует, что образец  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  состоит из фазы перовскита  $\text{SrTiO}_3$  (85 %) и смеси слоистых перовскитов двух типов —  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (10 %) и  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (до 5 %).

Рассмотрим последовательность и порядок стехиографических расчетов, в результате которых были получены данные, содержащиеся в табл. 1.

На рис. 1, а представлены кинетические зависимости растворения Sr, Mg, Ti и стехиограммы Sr/Ti и Mg/Sr образца  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  до его каталитических испытаний.

При рассмотрении всех этих зависимостей прежде всего следует обратить внимание на стехиограмму Sr/Ti. На начальном участке стехиограмма Sr/Ti стремится к бесконечности, а далее выделяются три участка: первый имеет минимальное значение  $\text{Sr}/\text{Ti} = 0,21 \pm 0,02$  и затем два участка, переходящие один в другой, с постоянными мольными отношениями  $\text{Sr}/\text{Ti} = 0,93 \pm 0,02$  и  $\text{Sr}/\text{Ti} = 0,77 \pm 0,01$ . Эти данные свидетельствуют о присутствии в составе образца нескольких неполностью разделившихся при анализе фаз. Из данных РФА достоверно, что образец содержит до 85 % фазы перовскита  $\text{SrTiO}_3$  (см. табл. 2). По данным ДР ни один из трех выделяемых участков стехиограммы, соответствующих фрагментарным формулам  $\text{Sr}_{0,21}\text{Ti}_1$ ,

Т а б л и ц а 1

*Фазовый состав образца  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  до и после испытаний, полученный методом ДР*

| Фазовый состав образца                                   | Количество, отн. %                                     |  |
|--|--|--|
|  | Исходный   | После катализа   |
| Sr <sub>поверх</sub>                                     | 2,6  | 7,5  |
| Mg <sub>поверх</sub>                                     | —  | 0,5  |
| $\text{Sr}^{2+}$   | 15,6 (2,1 моль)  | 8,1 (1,3 моль)   |
| $\text{Mg}^{2+}$   | 1,8 (0,6 моль)   | 1,3 (0,6 моль)   |
| Ti-(I)   | 3,7 (0,9 моль)   | —  |
| Ti-(II)  | 3,0 (0,7 моль)   | 5,0 (1,4 моль)   |
| $\text{Sr}_1\text{Ti}_1$ -перовскит                      | 73,3   | 77,6   |
| $(\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{TiO}_4$             | 16,2 — $\text{Sr}_{1,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_{0,9}$ | —  |
| $(\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ | 7,9 — $\text{Sr}_{0,5}\text{Mg}_{0,4}\text{Ti}_{0,7}$  | 14,4 — $\text{Sr}_{1,3}\text{Mg}_{0,6}\text{Ti}_{1,4}$ |

Т а б л и ц а 2

Фазовый состав исходных образцов  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  и  $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$  по данным РФА

| Образец   | Фазовый состав                                | Параметр решетки, Å |          |          | Группа симметрии | $V/Z, \text{Å}^3$ | $\omega, \%$ |
|---|---|---------------------|----------|----------|------------------|-------------------|--------------|
|   |   | <i>a</i>            | <i>b</i> | <i>c</i> |                  |                   |              |
| $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ | $\text{SrTiO}_3$                              | 3,910(7)            | 3,910(7) | 3,910(7) | <i>Pm-3m</i>     | 59,8              | 85           |
|   | $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$                     | 3,88(8)             | 3,88(8)  | 12,59(1) | <i>I4/mmm</i>    | 95,2              | 10           |
|   | $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (следы) |                     |          |          | <i>I4/mmm</i>    |                   | < 5          |
| $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$ | $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ -I                  | 3,89(3)             | 3,89(3)  | 12,60(8) | <i>I4/mmm</i>    | 94,9              | 50           |
|   | $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ -II                 | 3,89(4)             | 3,89(4)  | 12,51(2) | <i>I4/mmm</i>    | 95,4              | 45—50        |
|   | $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (следы)    | 3,89(4)             | 3,89(4)  | 20,42(3) | <i>I4/mmm</i>    | 154,9             | < 5          |

$\text{Sr}_{0,93}\text{Ti}_1$  и  $\text{Sr}_{0,77}\text{Ti}_1$ , не соответствует стехиометрическому отношению катионов в структуре перовскита. Известно, что перовскиты являются устойчивыми соединениями и для ее растворения необходимы жесткие условия — высокая температура и кислотность растворителя [ 8 ]. Поэтому в условиях стехиометрического титрования фаза перовскита, скорее всего, растворяется во временном интервале 30—40 мин (см. рис. 1, *a*) и именно этот участок стехиограммы  $\text{Sr}/\text{Ti} = 0,93 \pm 0,02$  более всего близок стехиометрическому составу перовскита. Вычитание стехиометрического состава, соответствующего составу  $\text{Sr}_1\text{Ti}_1$ , из суммарных кинетических кривых растворения Sr и Ti тем не менее правильнее всего проводить во всем временном интервале, так как стехиометрическое соотношение  $\text{Sr}/\text{Ti} = 0,93$  выделяется уже с 23 мин растворения. С помощью соответствующих стехиографических расчетов получена индивидуальная кинетическая кривая растворения фазы перовскита состава  $\text{Sr}_1\text{Ti}_1$ , показанная на рис. 1, *b*.

На этом же рисунке представлены кинетические зависимости растворения оставшихся Sr и Ti. Видно, что кинетика выхода в раствор титана (после вычитания) представлена двумя максимумами, что может соответствовать двум соединениям титана. Первый максимум на кривой растворения титана (3,7 %) проявляется в мягких условиях (разбавленный раствор соляной кислоты HCl 1:10 и температура до 70 °C), что позволяет отнести его к фазе слоистого перовскита

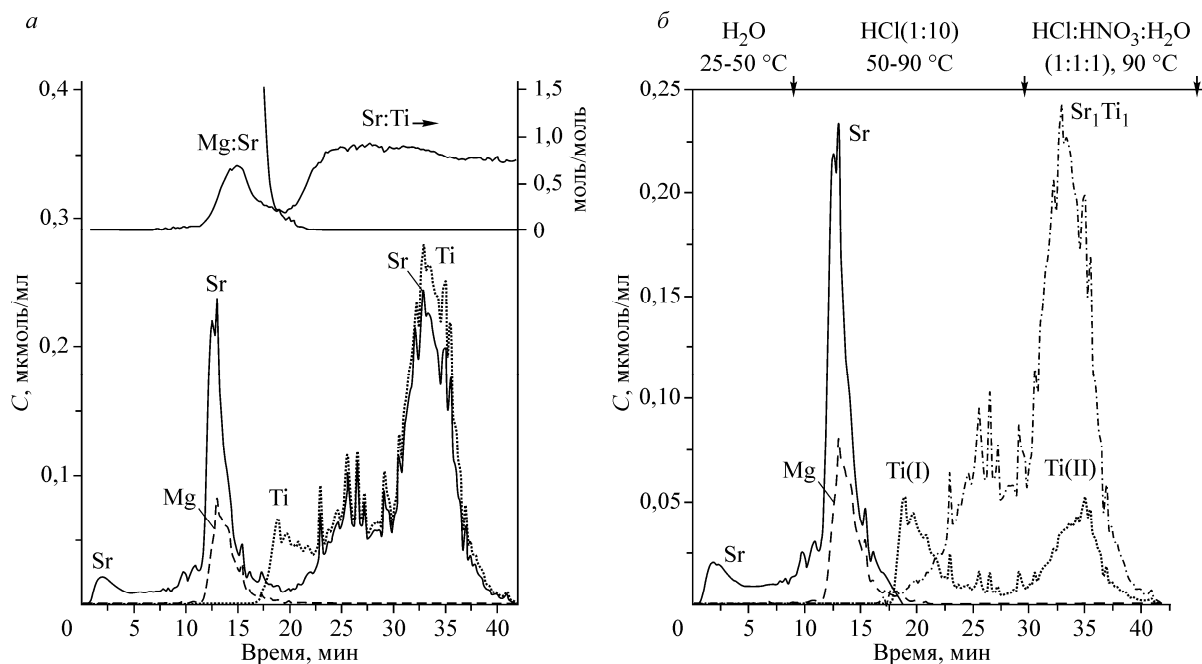


Рис. 1. Кинетические кривые ДР Sr, Mg, Ti, стехиограммы Sr/Ti и Mg/Sr (*a*) и фазы перовскита  $\text{Sr}_1\text{Ti}_1$  образца  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  до каталитических испытаний (*b*)

типа  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  как наименее устойчивой из двух найденных РФА типов (см. табл. 2). Вторым максимумом на кинетической кривой растворения титана (3,0 %) появляется в более жестких условиях (смесь концентрированных кислот и температура 90 °С) и может быть отнесен к фазе слоистого перовскита типа  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , которая, как уже отмечалось, характеризуется более высокой устойчивостью.

На рис. 1, б представлена кинетическая кривая растворения стронция. Видно, что кинетика растворения представлена двумя максимумами, что может соответствовать двум соединениям стронция. Первый максимум на кривой растворения стронция проявляется в  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 25—50 °С, что позволяет отнести его к фазе окиси стронция (2,6 % отн.), присутствующей на поверхности частиц катализатора в виде примеси. Второй максимум на кинетической кривой растворения стронция появляется в условиях разбавленной соляной кислоты  $\text{HCl}$  1:10 и при температуре до 70 °С. Так как образец, по данным РФА, не содержит фазы оксида стронция, то этот стронций, относительная доля которого 15,6 %, может быть отнесен к  $\text{SrO}$  фрагментам каменной соли, образующих слоистые перовскиты типа  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , а под действием кислотного растворителя он выщелачивается в виде катионов  $\text{Sr}^{2+}$ .

Обратим внимание на кинетическую кривую растворения магния (см. рис. 1, а и б). Она имеет один максимум, совпадающий по условиям растворения со вторым максимумом растворения стронция. Стехиограмма  $\text{Mg}/\text{Sr}$  имеет переменный временной профиль, значения которого меняются от 0,1 до 0,7. В соответствии с принципами ДР это может свидетельствовать о том, что между  $\text{Mg}$  и  $\text{Sr}$  отсутствует стехиометрическое соединение. Однако эти катионы могут выходить в раствор с разными скоростями под действием кислотного растворителя из слоистых перовскитов  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{TiO}_4$  и  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , если предположить их неоднородное распределение по кристаллографическим позициям. Очевидно, что с более высокой скоростью будут выходить в раствор катионы из структуры каменной соли. Скорость кислотного выщелачивания катионов  $\text{Sr}^{2+}$  выше, чем катионов  $\text{Mg}^{2+}$ . Это может означать, что  $\text{Mg}$  преимущественно занимает кристаллографические позиции перовскитной структуры, а  $\text{Sr}$  — структуры каменной соли.

Используя количественные данные ДР из табл. 1 (в молях), можно записать стехиометрические составы слоистых перовскитов, присутствующие в образце. Эта стехиометрия соответствует составам слоистых перовскитов  $\text{Sr}_{1,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_{0,9}$  и  $\text{Sr}_{0,5}\text{Mg}_{0,4}\text{Ti}_{0,7}$  структурных типов  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , относительная доля которых в образце составляет 16,2 и 7,9 %.

Таким образом результаты, полученные методом ДР, дополняют данные РФА. Было сделано предположение, что в структуре слоистого перовскита катионы магния и стронция занимают одни кристаллографические позиции, но их распределение неоднородное. Метод ДР позволил также дополнительно обнаружить и количественно определить содержание  $\text{SrO}$  на поверхности частиц образца. По результатам ДР также был количественно определен фазовый состав слоистых перовскитов.

**Образец  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  после каталитических испытаний.** В табл. 1 представлены результаты определения фазового состава образца  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  после каталитических испытаний, полученные методом ДР. Результаты РФА представлены в табл. 3. Из результатов РФА следует, что образец  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  состоит из смеси фаз перовскита  $\text{SrTiO}_3$  (85—90 %) и слоистого перовскита структурного типа  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (10 %), а также содержит следы  $\text{SrO}$  (< 5 %).

На рис. 2, а и б представлены результаты определения фазового состава методом ДР. По виду стехиограммы  $\text{Sr}/\text{Ti}$ , представленной на рис. 2, а, можно говорить о присутствии в образце нескольких фаз титанатов стронция. Значения стехиограммы во времени меняются от 0,51 до 0,94 и затем появляется линейный участок со значением  $\text{Sr}/\text{Ti} = 0,77 \pm 0,01$ . Ни одно из этих значений не соответствует стехиометрическому соотношению катионов в фазе перовскита  $\text{SrTiO}_3$ . Взяв за основу данные РФА о том, что образец  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  содержит фазу перовскита (см. табл. 3), проводим вычитание состава  $\text{Sr}_1\text{Ti}_1$  из суммарных кинетических кривых растворения  $\text{Sr}$  и  $\text{Ti}$ . С помощью соответствующих стехиографических расчетов получена индивидуальная кинетическая кривая растворения перовскита, приведенная на рис. 2, б. На этом же рисунке

Т а б л и ц а 3

Фазовый состав образцов  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  и  $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$  после каталитических испытаний по данным РФА

| Образец   | Фазовый состав                        | Параметр решетки, Å |          |          | Группа симметрии | $V/Z^2, \text{Å}^3$ | $\omega, \%$ |
|---|---------------------------------------|---------------------|----------|----------|------------------|---------------------|--------------|
|   |                                       | <i>a</i>            | <i>b</i> | <i>c</i> |                  |                     |              |
| $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ | $\text{SrTiO}_3$                      | 3,911(7)            | 3,911(7) | 3,911(7) | <i>Pm-3m</i>     | 59,8                | 85—90        |
|   | $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ | 3,90(8)             | 3,90(8)  | 27,97(1) | <i>I4/mmm</i>    | 214,05              | 10           |
|   | SrO (следы)                           |                     |          |          | <i>Fm3m</i>      |                     | < 5          |
| $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$ | $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ -I          | 3,88(8)             | 3,88(8)  | 12,63(8) | <i>I4/mmm</i>    | 95,5                | 30           |
|   | $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ -II         | 3,88(6)             | 3,88(6)  | 12,52(6) | <i>I4/mmm</i>    | 94,6                | 50           |
|   | $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$    | 3,89(4)             | 3,89(4)  | 20,45(2) | <i>I4/mmm</i>    | 155,1               | 15           |
|   | $\text{SrCO}_3$                       | 5,09(6)             | 8,41(4)  | 6,02(9)  | <i>Pm3n</i>      | 64,6                | 5            |

представлены кинетические зависимости растворения оставшихся Sr и Ti. Обратим внимание, что кинетическая кривая растворения титана в этом образце имеет один максимум, что может соответствовать только одному соединению титана. По-видимому, обнаруженное соединение титана должно относиться к устойчивому типу слоистой структуры, так как его растворение проходит в жестких условиях динамического режима растворения. Таким устойчивым структурным типом слоистого перовскита, как отмечалось выше, является  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ .

Таким образом, после каталитических испытаний в образце произошли существенные изменения. Легкорастворимое соединение титана со структурным типом  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  в этом образце отсутствует. Это может указывать на распад фазы  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  под действием на образец высокой температуры (850—900 °С) и восстановительной среды. Как отмечалось ранее, из трех структурных типов ( $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ) этот тип  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  является наименее устойчивым. При распаде такой структуры слои перовскита (P) в цепочке —P—RS—P—RS— через каждые два слоя перовскита сдвигаются на  $(a+b)/2$ , что приводит к образованию фаз  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  и SrO. Действительно содержание фазы перовскита после испытаний увеличилось на 4,3 %.

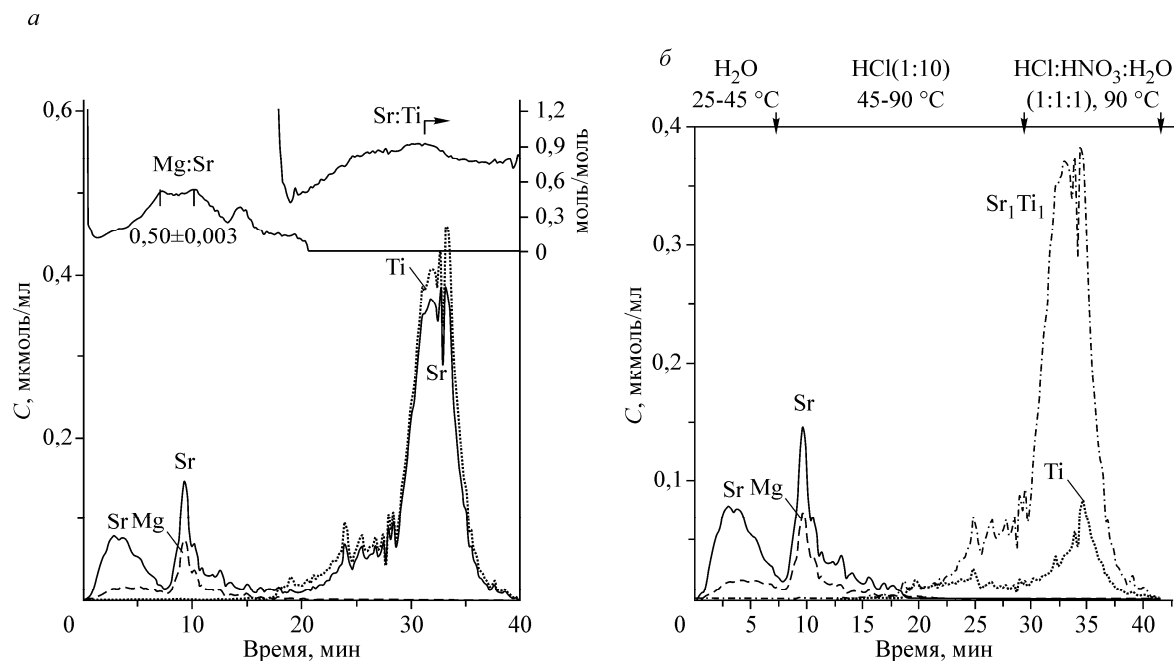
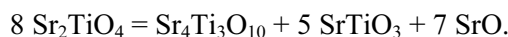


Рис. 2. Кинетические кривые ДР Sr, Mg, Ti, стехиограммы Sr/Ti и Mg/Sr (а) и фазы перовскита  $\text{Sr}_1\text{Ti}_1$  образца  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  после каталитических испытаний (б)

В образце  $\text{Sr}_1\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$  после каталитических испытаний обнаружены два соединения стронция, так как кинетическая кривая растворения стронция, полученная (см. рис. 2, б) после вычитания фазы перовскита, имеет два максимума. Легко растворимое соединение стронция (первый максимум) — это оксид стронция (7,5 % отн.), который образовался после распада фазы  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  слоистого перовскита:



Этот стронций растворяется раньше других элементов и его можно отнести к поверхностной части образца.

Второй максимум на кинетической кривой стронция соответствует второму соединению стронция, относительная доля которого составляет 8,1 %. Это соединение стронция, по-видимому, относится к  $\text{SrO}$  слоистого перовскита типа  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . Слоистый перовскит  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  под воздействием кислотного раствора выщелачивается, как и все слоистые перовскитоподобные структуры.

Магний в образце присутствует в двух соединениях: на поверхности образца в виде частиц  $\text{MgO}$  (0,5 % отн.), на что указывает первый максимум, и в составе слоистого перовскита типа  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , на что указывает второй максимум (1,3 % отн.).

Начальный участок стехиограммы  $\text{Mg}/\text{Sr}$  с переменным значением от 0,1 до 0,5 указывает на образование смешанного оксида  $(\text{Sr}, \text{Mg})\text{O}$  на поверхности образца. Затем на стехиограмме имеется линейный участок  $\text{Mg}/\text{Sr} = 0,50 \pm 0,03$ , соответствующий кислотному выщелачиванию катионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  из слоистой структуры  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . Под действием кислотного растворителя катионы этих элементов выходят из структуры слоистого перовскита с одинаковой скоростью, в отличие от исходного образца. Это возможно в том случае, если в образце после каталитических испытаний образовалась фаза слоистого перовскита  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  с дефектами микроструктуры, что объясняет выход катионов  $\text{Sr}$  и  $\text{Mg}$  не только из слоев каменной соли, но и перовскита. Используя количественные данные ДР из табл. 1 (в молях), можно записать стехиометрический состав слоистого перовскита, присутствующего в образце, соответствующий формуле  $\text{Sr}_{1,3}\text{Mg}_{0,6}\text{Ti}_{1,4}$ . Такая стехиометрия соответствует составу сложной оксидной фазы слоистого перовскита структурного типа  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , относительная доля которого в образце составляет 14,4 %.

Метод ДР позволил дополнительно к данным РФА на поверхности образца обнаружить и количественно определить содержание оксидов стронция и магния, образующих смешанный оксид  $(\text{Sr}, \text{Mg})\text{O}$ . По результатам ДР также количественно был определен фазовый состав слоистого перовскита, соответствующий структурному типу  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . Кроме того, увеличение скорости выщелачивания катионов  $\text{Mg}$  и  $\text{Sr}$  из слоистого перовскита после испытаний по сравнению с исходным образцом позволяет сделать заключение о формировании дефектов в структурных слоях перовскита.

**Образец  $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$  до каталитических испытаний.** На рис. 3, а приведены кинетические кривые растворения  $\text{Sr}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{Ti}$ , полученные методом ДР. Результаты РФА представлены в табл. 2. Из результатов РФА следует, что образец  $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$  состоит из двух фаз слоистого перовскита структурного типа  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , которые различаются по параметру  $c$  кристаллической решетки.

Кинетическая кривая растворения стронция на начальном участке имеет постоянное значение, в то время как условия растворения постоянно меняются (повышается температура растворителя). Это может быть связано с медленно текущим процессом гидратации и протонирования при замещении катионов  $\text{Sr}^{2+}$  в структуре слоистого перовскита на протоны в водной среде. Далее изменение условий растворения (переход от водной к кислотной среде) приводит к быстрому выщелачиванию стронция. Так как образец по данным РФА не содержит фазы оксида стронция, поэтому наиболее вероятно, что в этих условиях происходит переход в раствор катионов  $\text{Sr}^{2+}$  из слоистого перовскита.

Кинетическая кривая растворения титана на рис. 3, а имеет два максимума, выходящих последовательно один за другим. Эти данные свидетельствуют о присутствии в образце двух не-

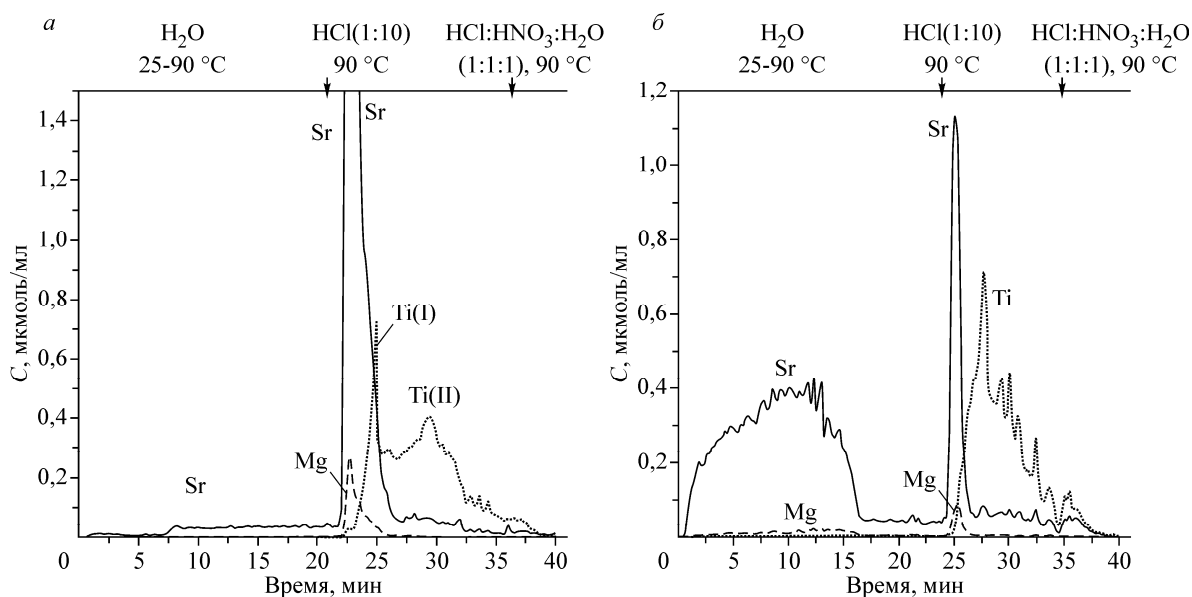


Рис. 3. Кинетические кривые ДР Sr, Mg, Ti образца  $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$  до (а) и после (б) каталитических испытаний

полностью разделившихся в процессе анализа соединений титана — Ti-(I) и Ti-(II). Так как по данным РФА образец состоит из смеси фаз типа  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  с разными параметрами решетки, то менее устойчивой будет фаза с большим параметром  $c$ . Таким образом, полученные при растворении два максимума растворения титана соответствуют: Ti-(I) — структуре  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ -I с большим параметром  $c$ , а Ti-(II) — структуре  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ -II, у которой параметр  $c$  меньше.

Кинетическая кривая растворения магния (см. рис. 3, а) симбатна кинетической кривой растворения стронция и имеет один максимум, который соответствует одному соединению магния. Это обстоятельство позволяет предположить, что магний заселяет одни кристаллографические позиции со стронцием и находится в слоях каменной соли в структуре слоистого перовскита. Под действием кислоты магний способен выщелачиваться и переходить в раствор в виде катионов  $\text{Mg}^{2+}$ .

Таким образом, результаты ДР хорошо согласуются с данными РФА и свидетельствуют об отсутствии даже примесных количеств фазы перовскита в составе исходного образца.

**Образец  $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$  после каталитических испытаний.** На рис. 3, б приведены кинетические кривые растворения Sr, Mg и Ti, полученные методом ДР. Результаты РФА представлены в табл. 3. Из результатов РФА следует, что образец  $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$  состоит из двух фаз слоистого перовскита структурного типа  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (80 %), которые различаются по параметру кристаллической решетки  $c$ , фазы слоистого перовскита типа  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  (15 %) и  $\text{SrCO}_3$  (5 %).

В образце после каталитических испытаний (см. рис. 3, б) произошли существенные изменения. Во-первых, доля стронция, растворимого в воде, выросла с 0,1 % до 58 %. Этот стронций можно отнести к SrO, который образовался в результате частичного распада фазы слоистого перовскита типа  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ -I, и к катионам  $\text{Sr}^{2+}$  из слоистых перовскитов типа  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ -II и  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Необходимо отметить, что в исходном образце процесс гидратации при замещении катионов  $\text{Sr}^{2+}$  из межслоевого пространства протекал с очень маленькой скоростью. Это означает, что в условиях катализа, под воздействием высоких температур и восстановительной среды в структуре слоистых перовскитов, по-видимому, возникают точечные и протяженные дефекты, что приводит к снижению устойчивости слоистых структур перовскитов к гидратации и протонированию при замещении катионов  $\text{Sr}^{2+}$  в слоях каменной соли на протоны в водной среде. Во-вторых, на кинетической кривой растворения титана, как было отмечено для образца до испытаний, нет характерных максимумов, по которым можно судить о делении титана на индивидуальные соединения, а есть несколько равноценных флуктуаций, появление которых



имеет много причин (неоднородность дисперсного состава образца, степень дефектности кристаллических частиц и т.д.). Разделить между собой соединения титана, относящиеся к разным типам слоистой структуры, крайне сложно. Только по косвенным признакам (условия растворения и характер кинетической кривой) можно говорить, что в исследуемом образце содержится два типа слоистого перовскита —  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , растворение которого идет в мягких условиях, и  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ . В-третьих, в образце обнаружены два соединения магния. Первое соединение растворяется одновременно со стронцием с поверхности образца. Это соединение, вероятнее всего в виде смешанного оксида  $(\text{Sr}, \text{Mg})\text{O}$ , образовалось после частичного распада фазы  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{TiO}_4$ -I во время каталитических испытаний. Второе соединение — в виде катионов  $\text{Mg}^{2+}$ , которые кислотным выщелачиванием извлекаются из слоистых перовскитов.

Фаза  $\text{SrCO}_3$ , обнаруженная РФА, по-видимому, состоит из мелких частиц и на поверхности образца образует гомогенную смесь с фазой  $\text{SrO}$ . При растворении частицы фазы  $\text{SrCO}_3$  пептизируются и переходят в раствор одновременно с фазой  $\text{SrO}$ .

Метод ДР позволил дополнительно к результатам РФА обнаружить на поверхности образца после испытаний сегрегацию частиц смешанного оксида  $(\text{Sr}, \text{Mg})\text{O}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смешанные оксиды на основе титанатов стронция, содержащие слоистые перовскитоподобные оксиды  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  (где  $n = 1-3$ ), которые состоят из чередующихся слоев перовскита и каменной соли, были исследованы двумя методами — РФА и ДР. Метод ДР для таких образцов был применен впервые. Разработан методический подход растворения и определения качественного и количественного состава слоистых титанатов стронция, который основан на различиях в стабильности слоистых перовскитов с различным  $n$  в условиях динамического режима растворения. Это позволило определить не только стехиометрический состав перовскитоподобных фаз, но и установить морфологические особенности строения частиц образцов, а также выявить изменения в поверхностном составе и микроструктуре образцов после каталитических испытаний. Результаты метода ДР по фазовому составу образцов хорошо согласуются с качественными и количественными оценками, сделанными на основании полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда. Необходимо отметить, что результаты, полученные методом ДР, во многом дополняют данные РФА. Так, установлен стехиометрический состав перовскитоподобных фаз и определены структурные предпочтения катионов  $\text{Sr}$  и  $\text{Mg}$ . Было сделано предположение, что в структуре слоистого перовскита  $\text{Mg}$  и  $\text{Sr}$  занимают одни кристаллографические позиции, причем  $\text{Mg}$  преимущественно находится в слоях перовскита, а  $\text{Sr}$  — в слоях каменной соли. В условиях каталитических испытаний слоистый перовскит типа  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  разлагается с образованием другого типа слоистого перовскита —  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  или  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  и смешанного оксида  $(\text{Sr}, \text{Mg})\text{O}$ , расположенного на поверхности частиц. Показано, что после каталитических испытаний слоистый перовскит становится менее устойчивым к процессам гидратации и протонирования, что может свидетельствовать об изменении его дефектности. Разработанный методический подход может быть использован для качественного и количественного анализа других перовскитоподобных оксидов со слоистой структурой.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малахов В.В. // Заводская лаборатория. – 2011. – 77, № 2. – С. 3 – 10.
2. Малахов В.В. // Журн. структур. химии. – 2010. – 5, Прилож. – С. 155 – 161.
3. Малахов В.В., Васильева И.Г. // Успехи химии. – 2008. – 77, № 4. – С. 370 – 392.
4. Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Довлитова Л.С. // Журн. аналит. химии. – 2011. – 66, № 5. – С. 473 – 479.
5. Зверева И.А., Силоков О.И., Числов М.В. // Журн. общей химии. – 2011. – 81, № 7. – С. 1083 – 1090.
6. Зверева И.А., Силоков О.И., Маркелов А.В., Миссюль А.Б., Числов М.В., Родионов И.А., Лиу Д.-Ш. // Физика и химия стекла. – 2008. – 34, № 6. – С. 984 – 991.
7. Зверева И.А., Скоробогатов Г.А. Синтетические перовскитоподобные слоистые оксиды. – СПб.: ВВМ, 2011.
8. Вертушков Г.Н., Авдонин В.Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам. – М.: Недра, 1980.