

УДК 544.478.01

Оригинальная статья

Твердые растворы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1$) со структурой K_2NiF_4

Т.И. Чупахина, А.М. Упорова, О.И. Гырдасова, Л.Ю. Булдакова, Ю.А. Деева,
И.В. Бакланова, М.Ю. Янченко

ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
nastyauporova99@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1035

Аннотация: По прекурсорной технологии получены твердые растворы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1$) со структурой Раддлсдена-Поппера ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $n = 1$, структурный тип K_2NiF_4). В качестве прекурсоров использованы синтезированные по оригинальной методике формиатные комплексы соответствующих металлов. Продуктами термоллиза полученных комплексов с органическим лигандом являются изоструктурные однофазные образцы, которые кристаллизуются в виде агломератов со средним размером 1 мкм. Методом энерго-дисперсионной спектроскопии установлено равномерное распределение в агломератах катионов Sr^{2+} , Ti^{4+} и Mn^{4+} . Согласно электронному парамагнитному резонансу и оптической спектроскопии марганец в титан-кислородных полиэдрах $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ находится преимущественно в степени окисления 4^+ . Увеличение концентрации марганца в составе твердых растворах эффективно сужает ширину запрещенной зоны титаната стронция с 3,5 эВ до 2,5 эВ для $Sr_2Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_4$. Анализ каталитических свойств $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ осуществляли в реакции окисления гидрохинона при облучении его водных растворов в ультрафиолетовом и видимом спектральных диапазонах. В описанных условиях все фотокатализаторы показали высокую скорость фотоокисления. Установлено, что фотокаталитическая активность $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ в 3-х последовательных циклах фотоокисления при ультрафиолетовом стимулировании превосходит коммерческий катализатор Degussa P25 в 4 раза.

Ключевые слова: слоистые широкозонные полупроводники, перовскит, титанат стронция, формиатный синтез, фотокатализ, вольтамперометрия, электронная микроскопия;

1. Введение

Титанаты стронция относятся к классу широкозонных полупроводников и находят практическое приложение в различных областях электронной техники, таких как электрооптические устройства, многослойные конденсаторы, термисторы и фотокатализаторы [1-4]. Титанат стронция Sr_2TiO_4 является ярким представителем слоистых перовскитов со структурой Раддлсдена-Поппера ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $n = 1$, структурный тип K_2NiF_4). Он обладает высокой диэлектрической проницаемостью и низким тангенсом угла диэлектрических потерь. Известно, что титанаты стронция являются также структурными аналогами TiO_2 в анатазной фазе и имеют сопоставимые значения ширины запрещенной зоны (более 3 эВ) [5]. Поэтому соединения на основе Sr_2TiO_4

могут рассматриваться как альтернатива коммерческим катализаторам окисления на основе TiO_2 (например, Degussa P25). Главным недостатком кристаллического Sr_2TiO_4 , как и TiO_2 , является его фотоактивность только в УФ световом диапазоне. Основными способами расширения спектрального рабочего диапазона титанатов стронция является легирование его d -металлами в позиции B и увеличением площади рабочей поверхности [6, 7]. Процедура допирования переходными элементами, например, Mn приводит к расширению светопоглощения титанатов стронция за счет эффективного уменьшения ширины запрещенной зоны [8]. Из анализа современной литературы нами не обнаружено сведений о синтезе и свойствах марганецсодержащих слоистых перовскитов на основе Sr_2TiO_4 .

Таким образом, представляется актуальным синтезировать и исследовать твердые растворы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,1$). Для синтеза твердых растворов обычно используется технология пиролиза солевых композитов (метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, СВС). СВС способ существенно понижает температуру синтеза и позволяет получить материалы в высокодисперсном состоянии [4]. Недостатком СВС метода является неконтролируемая температура начала воспламенения солевого композита, что является препятствием при получении Sr_2TiO_4 , допированного малыми количествами Mn . Комплексное решение задачи получения $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,1$) с контролируемой температурой синтеза и размером агрегатов представляется в использовании прекурсорного метода синтеза.

В данной работе сложный оксид $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ (структурный тип K_2NiF_4) получен термолизом синтезированных по оригинальной методике комплексных солей стронция и марганца с формиатным лигандом.

2. Экспериментальная часть

Исходными реагентами для синтеза сложных формиатов выбраны нитраты соответствующих металлов $Sr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.) и $Mn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), муравьиная кислота H_2CO_2 (х.ч.) и тетрабутоксититан ($i-OC(CH_3)_2$)₄ ($\rho = 0,963$ г/см³). Предварительно были синтезированы формиаты стронция/марганца прямым взаимодействием муравьиной кислоты с кристаллическим нитратом стронция по реакциям:



Синтез $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ проводили в сольвотермальных условиях с использованием, синтезированных ранее $Sr(HCOO)_2$ и $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$.

Стехиометрические смеси формиатов стронция и марганца растворяли в десятикратном избытке 85% концентрированной муравьиной кислоты без нагревания. К полученной смеси при постоянном перемешивании добавляли стехиометрические количества тетрабутоксититана. Образующуюся суспензию упаривали до сухого остатка при 25-40°C. Полученные прекурсоры отжигали при 950°C в течение 8 часов для удаления органической составляющей. При этом наблюдали изменение цвета прекурсоров с белого до оттенков коричневого. Следующим этапом синтеза был отжиг при 1050°C в течение 24 часов для завершения процесса фазообразования.

Структурные характеристики полученных соединений изучали рентгеновской порошковой дифракцией (дифрактометр XRD-7000, Shimadzu, Япония) с использованием $CuK\alpha$ -излучения в диапазоне 2θ от 5° до 80° с шагом 0,03°. Морфологические особенности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan Vega Compact с прибором EDS X-max Oxford Instruments. Инфракрасные спектры образцов регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex 80 Infrared (Bruker, Германия) с использованием MVP-Pro ATR Accessory с алмазным кристаллом (Harrick, США) в интервале 4000-400 см⁻¹. Съемка выполнена в диапазоне 220-1400 нм на спектрометре UV-3600 фирмы Shimadzu с использованием $BaSO_4$ в качестве стандарта.

Вольтамперометрические исследования проводили на полярографе ПУ-1. Скорость изменения потенциалов составляла 0,030 В/с. Применяли трехэлектродную схему измерений. В качестве индикаторного использовали стеклоуглеродный цилиндрический электрод с рабочей поверхностью 0,44 см², вспомогательный электрод и электрод сравнения - насыщенные хлоридсеребряные электроды марки ЭВЛ – 1МЗ. Регистрацию тока окисления гидрохинона проводили в дифференциальном режиме, аналитическим сигналом служил пик окисления гидрохинона при потенциале около 0,0 В.

Исходный раствор гидрохинона с концентрацией 0,01 М/л готовили растворением точной навески гидрохинона в воде еженедельно. Концентрация рабочего раствора гидрохинона составляла $4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Рабочий раствор гидрохинона готовили непосредственно перед экспериментом: в мерные колбы вместимостью 25,0 см³ помещали 1,0 см³ исходного раствора гидрохинона с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, 1,5 см³ 0,5 М раствора сульфата натрия и доводили до метки дистиллированной водой. Перед работой регистрировали градуировочный график в диапазоне концентраций гидрохинона 0,0 – $4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Градуировочный график строили, измеряя высоту анодного пика окисления гидрохинона при 0 В.

В рабочий раствор гидрохинона помещали 50 мг катализатора, после чего раствор подвергали облучению лампой УФ-излучения (длина волны 253 нм) или лампой синего света (длина волны 440 нм). Концентрацию гидрохинона, изменяющуюся в ходе эксперимента, измеряли через 1-2 ч по величине пика гидрохинона при 0,0 В.

3. Обсуждение результатов

Рентгеновские дифракционные картины полученных твердых растворов $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ во всей области гомогенности имеют профиль, характерный для оксидов A_2BO_4 (типа K_2NiF_4) со структурой Раддлсдена-Поппера ($n=1$) (см. рис. 1).

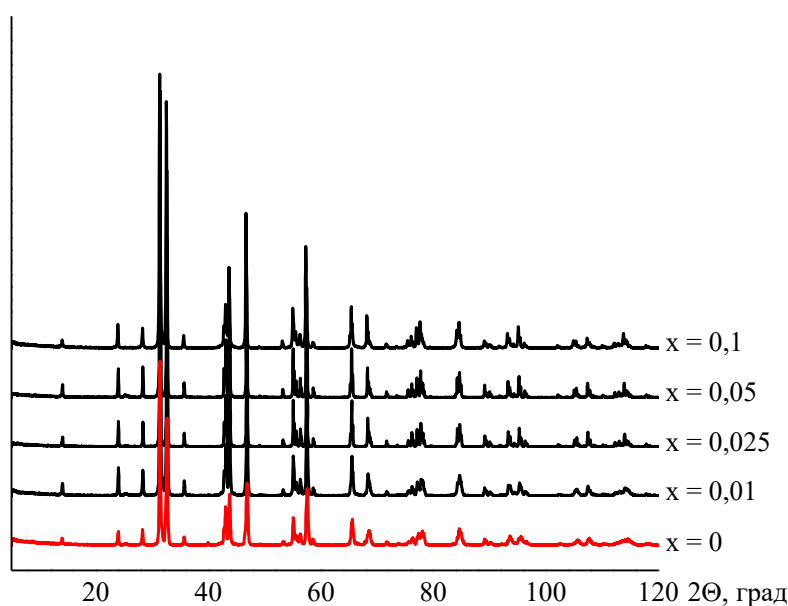


Рис. 1. Диффрактограммы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1$).

Продукты термолиза формиатных комплексов представляют собой неструктурированные агломераты со средним размером 1 мкм. Результаты EDX-исследования подтверждают химический состав соединения. Равномерное распределение элементов в агломератах подтверждено EDX-картированием (см. рис. 2).

Получены UV-Vis-спектры образцов $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ с различной концентрацией марганца (см. рис. 3). На спектрах допированного титаната стронция полоса вблизи 380 нм относится к переносу заряда $O^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$, а полоса при 527 нм связана с $d-d$ переходом иона Mn^{4+} в октаэдрическом окружении из основного состояния ${}^4A_{2g}$ в возбужденное ${}^4T_{2g}$. Из спектров следует, что с увеличением содержания марганца наблюдается красный сдвиг края полосы поглощения, т.е. ширина запрещенной зоны уменьшается. Край полосы поглощения определен методом Тауца:

$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, A – константа, не зависящая от частоты ν , E_g – ширина запрещенной зоны. Величина E_g определена экстраполяцией прямых участков полученных кривых по пересечению с осью абсцисс в длинноволновой части спектра. Для оценки величины E_g оптические спектры построены в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (см. рис. 4 б). Ширина запрещенной зоны для $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ имеет следующие значения: при $x=0,35$ эВ, $x=0,01$ –2,8 эВ, $x=0,025$ –2,75 эВ, $x=0,05$ –2,7 эВ и $x=0,1$ –2,5 эВ. Существенное сужение запрещенной зоны титаната стронция при допировании марганцем является предпосылкой для использования полученных материалов в качестве катализаторов окисления [9, 10].

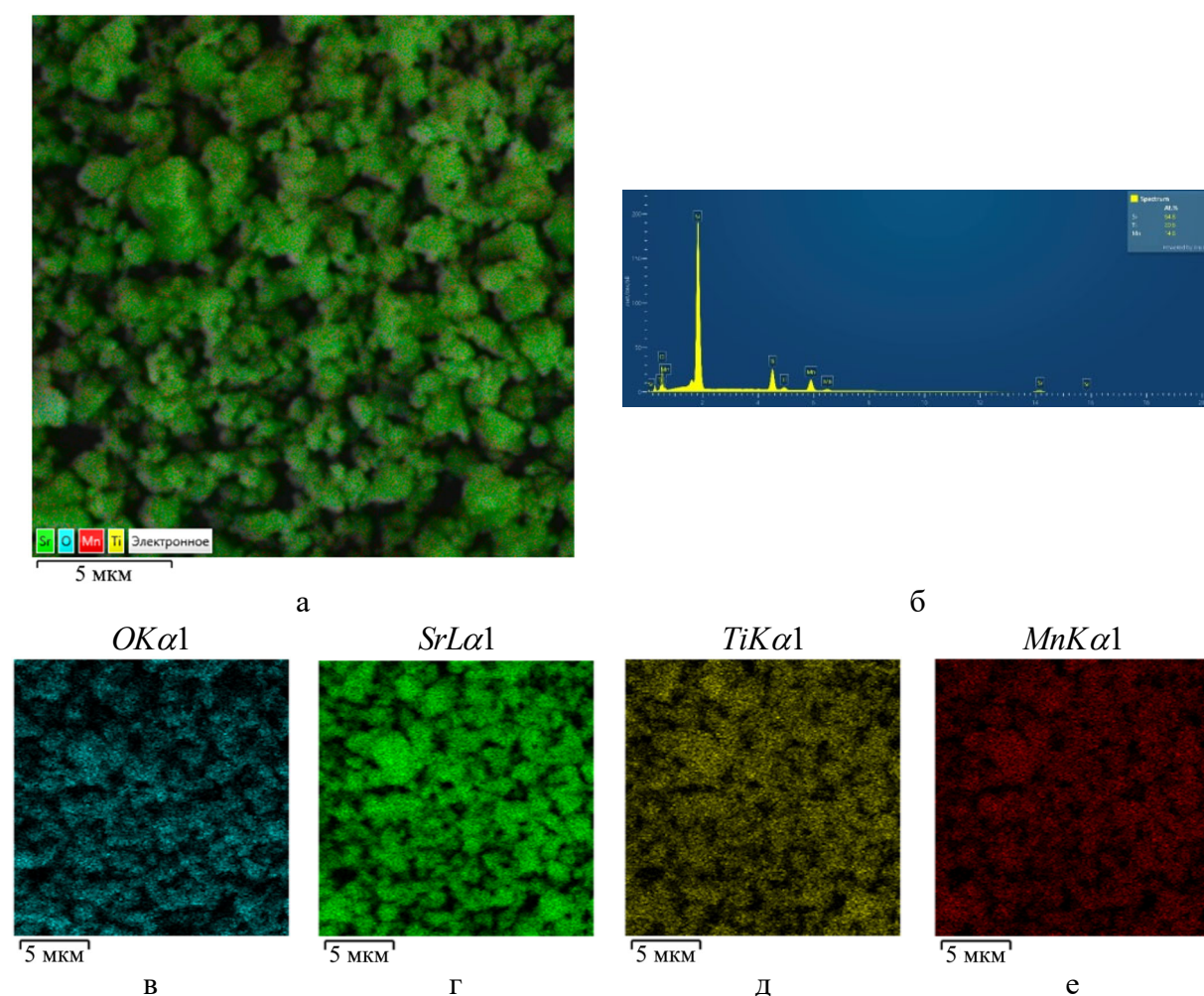


Рис. 2. Результаты EDX-исследования $Sr_2Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_4$: а – суммарная карта, б – спектр и распределение элементов (в – O, г – Sr, д – Ti, е – Mn).

Анализ фотокаталитической активности всех полученных образцов

$Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ осуществляли в реакции окисления гидрохинона (ГХ) при облучении его водных растворов в двух световых диапазонах. Длина волны $\lambda_{max} = 253$ нм соответствует ультрафиолетовому, $\lambda_{max} = 460$ нм – видимому свету. Было установлено, что образцы демонстрируют высокую фотокаталитическую активность в обоих световых диапазонах (см. рис. 4).

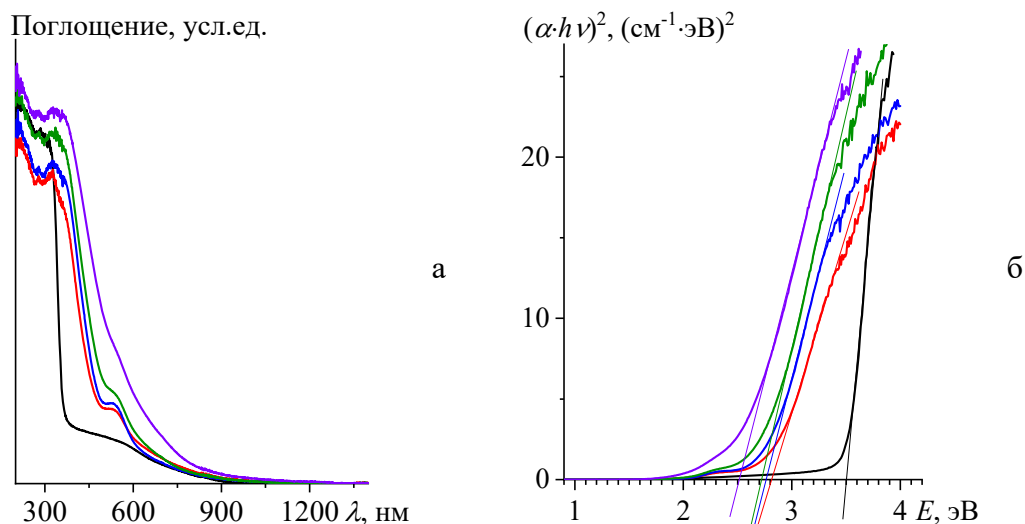


Рис. 3. UV-Vis спектры поглощения $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($x = 0$ (черный); 0,01 (красный); 0,025 (синий); 0,05 (зеленый); 0,1 (фиолетовый)) (а) и оценка ширины запрещенной зоны E_g методом Тауца (б).

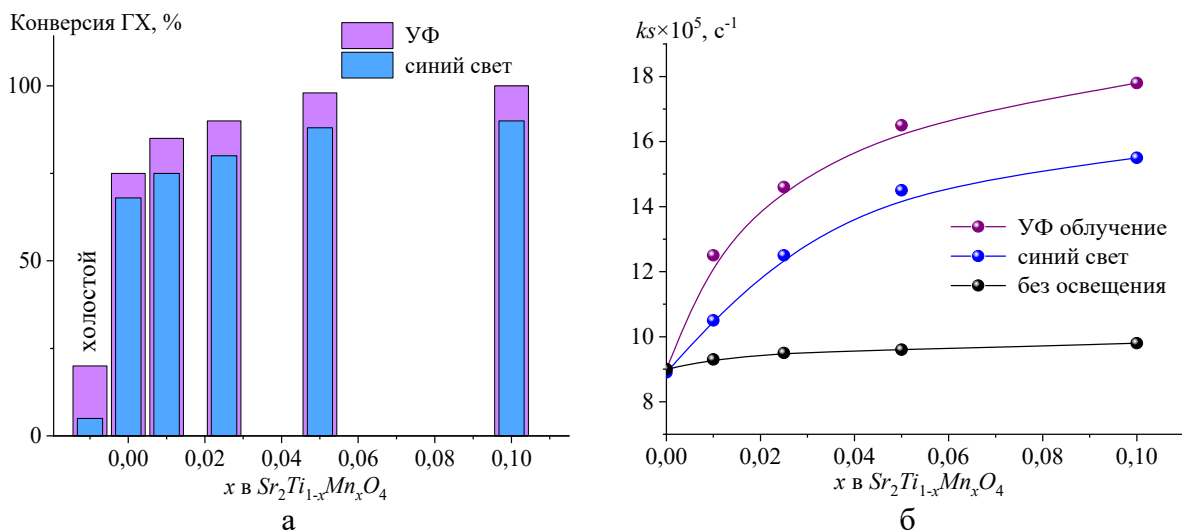


Рис. 4. UV-Vis спектры поглощения $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($x = 0$; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1) (а) и оценка ширины запрещенной зоны E_g методом Tauc plot (б).

Стабильность работы катализаторов была проверена в трех последовательных циклах окисления в течение 6 часов (см. Таблицу 1). В таблице приведены значения констант скорости реакции окисления ГХ на

катализаторе $Sr_2Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_4$ под действием УФ- и видимого света. Основные кинетические параметры исследуемого образца сравнивались с коммерческим катализатором Degussa P25. Полученные данные показывают, что при УФ-стимуляции фотоэффективность катализатора $Sr_2Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_4$ превышает Degussa P25 в среднем в 4 раза.

Согласно экспериментально полученным результатам каталитические материалы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ показывают стабильные окислительные свойства в растворах гидрохинона в обоих световых диапазонах (см. рис. 4 б). Увеличение скорости фотоокисления и стабилизация фотокаталитических свойств образцов с увеличением времени работы фотокатализатора очевидно связана с активированием его рабочей поверхности в процессе первого цикла окисления. Поэтому для повышения эффективности катализатора перед использованием целесообразно предварительно вымачивать его в течение 3 часов в рабочем растворе ГХ.

Таблица 1. Значение констант скорости реакции фотоокисления ГХ (k_s) и периода полураспада ГХ (τ) в присутствии фотокатализаторов Degussa P25 и $Sr_2Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_4$.

Катализатор	$\lambda_{max} = 253 \text{ нм}$				$\lambda_{max} = 440\text{-}460 \text{ нм}$		
	$k_s \times 10^5, \text{с}^{-1}$ ($n = 7, P = 0,95$)*	$S \times 10^5$ **	$\varepsilon, \%$ ***	$\tau, \text{ч}$	$k_s \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$S \times 10^5$	$\tau, \text{ч}$
ГХ холостой	$1,34 \pm 0,12$	0,11	8,9	14,4	0,15	0,03	132
1 цикл	$8,49 \pm 2,41$	5,20	6,7	2,9	$7,18 \pm 2,34$	1,32	2,7
2 цикл	$18,54 \pm 1,52$	1,15	5,1	1,0	$15,9 \pm 0,21$	3,52	1,4
3 цикл	$17,6 \pm 1,40$	5,21	6,8	1,3	$15,9 \pm 0,21$	2,16	1,2
Degussa P25	$4,37 \pm 0,65$	0,57	15,0	4,9	-	-	-

* – число выборок n при доверительном коэффициенте P , ** – стандартное отклонение, *** – относительная ошибка среднего значения k_s .

Согласно проведенным исследованиям фотоокислительная способность легированного титаната стронция $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($M - Mn, Cu$) в расширенном спектральном диапазоне намного превышает известные аналоги [4, 9-11]. Так твердые растворы $Ti_{1-x}Mn_xO_{2-x}$ ($0,003 \leq x \leq 0,016$) со сферической морфологией агрегатов 100% разлагают ГХ за 11 часов ($\tau = 5,5$) при УФ стимуляции и за 12 часов ($\tau = 6$) с 90% выходом в синем свете. Использование твердых растворов замещения на основе Sr_2TiO_4 позволяет намного сократить время окисления ароматических соединений (см. Таблицу 1), что делает их перспективными объектами для фотокатализа в видимом световом диапазоне.

Механизм фотоокисления органических веществ на титанатах стронция обсуждался в ряде работ [9-12]. При световом воздействии на

частицы ZnO фотоиндуцированные электроны мигрируют в зону проводимости, а дырки остаются в валентной зоне. Примесные катионы (Mn) активно участвуют в разделении образовавшихся экситонных пар $\bar{e}/h^+$. Марганец в поверхностном слое, помимо этого, напрямую взаимодействует с кислородом, адсорбированным на поверхности $Sr_2Ti(Mn)O_4$ [10]. Другими вероятными местами захвата электронов/дырок являются заряженные кислородные вакансии (VO^+ , VO^{2+}) в структуре титанатов стронция [13]. Как результат в зоне реакции образуются реактивные формы кислорода, такие как гидроксильные и супероксидные радикалы $\cdot HO$ и $\cdot O_2^-$. Эти чрезвычайно активные окислители участвуют в окислении ГХ.

Высокая фотоактивность исследованных твердых растворов $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ в отношении гидрохинона косвенно свидетельствует об образовании на его рабочей поверхности в первую очередь супероксидного радикала $\cdot O_2^-$. На практике для определения типа радикалов используется метод радикальных ловушек. Одним из наиболее эффективных поглотителей супероксидных радикалов является производное гидрохинона – бензохинон [14].

4. Заключение

Таким образом, термоллизом на воздухе формиатных прекурсоров при $1050^\circ C$ получены твердые растворы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,1$), кристаллизующиеся в структурном типе K_2NiF_4 (пространственная группа $I4/mmm$). Согласно данным оптической спектроскопии катионы марганца в соединении находится в степени окисления 4^+ . Исследование каталитических свойств $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ в растворах гидрохинона показало их фотоэффективность в УФ- и видимом световых диапазонах в течение 3 последовательных циклов фотоокисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-20123).

Библиографический список:

1. Liu, B. $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n=1, 2$) microwave dielectric ceramics with medium dielectric constant and ultra-low dielectric loss / B. Liu, L. Li, X.Q. Liu, X.M. Chen // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – I. 2. – P. 496-500. DOI: 10.1111/jace.14591.
2. Lu, L.W. Efficient photocatalytic hydrogen production over solid solutions $Sr_{1-x}Bi_xTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) / L.W. Lu, M.L. Lv, D. Wang et al // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – V. 200 – P. 412-419, DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.07.035.
3. Lu, L.W. Photocatalytic hydrogen production over solid solutions between $BiFeO_3$ and $SrTiO_3$ / L.W. Lu, M.L. Lv, G. Liu, X.X. Xu // Applied Surface Science – 2017. – V. 391. – Part B. – P. 535-541 DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.06.160.
4. Chupakhina, T.I. Perovskite-like $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$ ($x=0.2, 0.3, 0.5$) oxides with the K_2NiF_4 -type

- structure active in visible light range: new members of the photocatalyst family / T.I. Chupakhina, R.M. Eremina, O.I. Gyrdasova et al. // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2024. – V. 61. – I. 4. – P. 623-635 DOI: 10.1007/s43207-024-00382-0.
5. **Chen, X.** Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation / X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao // *Chemical Reviews*. – 2010. – V. 110. – I. 11. – P. 6503-6570. DOI: 10.1021/cr1001645.
6. **Pany, S.** Titanium-based mixed metal oxide nanocomposites for visible light-induced photocatalysis / S. Pany, A. Nashim, K. Parida // In book: *Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis*; ed. by M. Khan, D. Pradhan, Y. Sohn. Springer Series on Polymer and Composite Materials. – Cham: Springer, 2017. – P. 295-331 DOI: 10.1007/978-3-319-62446-4_10.
7. **Yu, J.** Fluorination over Cr doped layered perovskite Sr_2TiO_4 for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light illumination / J. Yu, X. Xu // *Journal of Energy Chemistry*. – 2020. – V. 51 – P. 30-38. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.03.025.
8. **Iriani, Y.** Co-precipitation synthesis and photocatalytic activity of Mn doped SrTiO_3 for the degradation of methylene blue wastewater / Y. Iriani, R. Afriani, D.K. Sandi, F. Nurosyid // *Joint Journal of Novel Carbon Resource Sciences & Green Asia Strategy*. – 2022. – V. 9. – I. 4. – P. 1039-1045. DOI: 10.5109/6625717.
9. **Baklanova, I.V.** Synthesis and optical and photocatalytic properties of manganese-doped titanium oxide with a three-dimensional architecture of particles / I.V. Baklanova, V.N. Krasil'nikov, O.I. Gyrdasova, L.Y. Buldakova // *Mendelev Communications* – 2016. – V. 26. – I. 4. – P. 335-337. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.07.023.
10. **Гырдасова, О.И.** Сорбционная и фотокаталитическая активность $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x = 0,05$ и $0,15$) к As(III) в щелочной среде / О.И. Гырдасова, Л.А. Пасечник, В.Н. Красильников, В.Т. Суриков, М.В. Кузнецов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 792-804. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.792.
11. **Patial, S.** Tunable photocatalytic activity of SrTiO_3 for water splitting: strategies and future scenario / S. Patial, V. Hasija, P. Raizada et al. // *Journal of environmental chemical engineering*. – 2020. – V. 8. – I. 3. – Art. № 012013. – 21 p. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103791.
12. **Thanh, T.D.** Influence of Mn doping on the crystal structure, and optical and magnetic properties of SrTiO_3 compounds / T.D. Thanh, T.L. Phan, L.M. Oanh et al. // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2014. – V. 50. – I. 6. – Art. no. 2502704. – 4 p. DOI: 10.1109/TMAG.2014.2304562.
13. **Tan, H.** Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO_3 / H. Tan, Z. Zhao, W.-b. Zhu et al. // *ACS Applied Materials and Interfaces* – 2014. – V. 6. – I. 21. – P. 19184-19190. DOI: 10.1021/am5051907.
14. **Fónagy, O.** 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems. / O. Fónagy, E. Szabó-Bárdos, O. Horváth // *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* – 2021 – V. 407 – Art. № 113057. – 31 p. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.113057.

References:

1. Liu B., Li L., Liu X.Q., Chen X.M.. $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2$) microwave dielectric ceramics with medium dielectric constant and ultra-low dielectric loss. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, vol. 100, issue 2, pp. 496-500. DOI: 10.1111/jace.14591.
2. Lu L.W., Lv M.L., Wang D. et al. Efficient photocatalytic hydrogen production over solid solutions $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, vol. 200, pp. 412-419, DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.07.035.
3. Lu L.W., Lv M.L., Liu G., Xu X.X. Photocatalytic hydrogen production over solid solutions between BiFeO_3 and SrTiO_3 , *Applied Surface Science*, 2017, vol. 391, pp. 535-541 DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.06.160.
4. Chupakhina T.I., Eremina R.M., Gyrdasova O.I. et al Perovskite-like $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_4$ ($x = 0.2, 0.3, 0.5$) oxides with the K_2NiF_4 -type structure active in visible light range: new members of the photocatalyst family, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2024, vol. 61, issue 4, pp. 623-635 DOI: 10.1007/s43207-024-00382-0.
5. Chen X., Shen S., Guo L., Mao S.S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, issue 11, pp. 6503-6570. DOI: 10.1021/cr1001645.
6. Pany S., Nashim A., Parida K. Titanium-based mixed metal oxide nanocomposites for visible light-induced photocatalysis, *Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis*, ed. by M. Khan, D. Pradhan, Y. Sohn, Springer Series on Polymer and Composite Materials. Cham, Springer, 2017, pp. 295-331 DOI: 10.1007/978-3-319-62446-4_10.
7. Yu J., Xu X. Fluorination over Cr doped layered perovskite Sr_2TiO_4 for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light illumination, *Journal of Energy Chemistry*, 2020, vol. 51, pp. 30-38 DOI:

10.1016/j.jechem.2020.03.025.

8. Iriani Y., Afriani R., Sandi D.K., Nurosyid F. Co-precipitation synthesis and photocatalytic activity of Mn doped SrTiO₃ for the degradation of methylene blue wastewater, *Joint Journal of Novel Carbon Resource Sciences & Green Asia Strategy*, 2022, vol. 9, issue 4, pp. 1039-1045. DOI: 10.5109/6625717.

9. Baklanova I.V., Krasil'nikov V.N., Gyrdasova O.I. Buldakova, L.Y. Synthesis and optical and photocatalytic properties of manganese-doped titanium oxide with a three-dimensional architecture of particles. *Mendeleev Communications*, 2016, vol. 26, issue 4, pp. 335-337. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.07.023.

10. Gyrdasova O.I., Pasechnik L.A., Krasil'nikov V.N. et al. Sorbtionnaya i fotokataliticheskaya aktivnost' Zn_{1-x}Cu_xO (x = 0,05 i 0,15) k As(III) v shchelochnoj srede [Sorption and photocatalytic activity of Zn_{1-x}Cu_xO (x = 0,05 and 0,15) to As(III) in an alkaline medium], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 792-804. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.792. (In Russian).

11. Patial S., Hasija V., Raizada P. et al. Tunable photocatalytic activity of SrTiO₃ for water splitting: strategies and future scenario. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, vol. 8, issue 3, art. no. 012013, 21 p. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103791.

12. Thanh T.D., Phan T.L., Oanh L.M. et al. Influence of Mn doping on the crystal structure, and optical and magnetic properties of SrTiO₃ compounds, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2014, vol. 50, issue 6, art. no. 2502704, 4 p. DOI: 10.1109/TMAG.2014.2304562.

13. Tan H., Zhao Z., Zhu W.-b. et al. Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO₃, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, vol. 6, issue 21, pp. 19184-19190. DOI: 10.1021/am5051907.

14. Fónagy O., Szabó-Bárdos E., Horváth O. 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 2021, vol. 407, art. no. 113057, 31 p. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.113057.

Original paper

Solid Sr₂Ti_{1-x}Mn_xO₄ (x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1) solutions with K₂NiF₄ structure

T.I. Chupakhina, A.M. Uporova, O.I. Gyrdasova, L.Y. Buldakova, Y.A. Deeva, I.V. Baklanova,
M.Y. Yanchenko

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1035

Abstract: Solid of Sr₂Ti_{1-x}Mn_xO₄ (x = 0; 0.01; 0.025; 0.05; 0.1) solutions with Raddlesden-Popper structure (A_{n+1}B_nO_{3n+1}, n = 1, structural type K₂NiF₄) were obtained by a precursor technology. Formate complexes of the corresponding metals synthesized by an original method were used as precursors. The products of thermolysis of the obtained complexes with an organic ligand are isostructural single-phase samples, which crystallize as agglomerates with an average size of 1 μm. Using energy dispersive X-ray analysis, we established a uniform distribution in the agglomerates of Sr²⁺, Ti⁴⁺ and Mn⁴⁺. According to electron spin resonance and optical spectroscopy, manganese in titanium-oxygen polyhedra of Sr₂Ti_{1-x}Mn_xO₄ is predominantly in oxidation degree 4⁺. Increasing the concentration of manganese in the solid solution composition effectively narrows the forbidden band width of strontium titanate from 3.5 eV to 2.5 eV for Sr₂Ti_{0.9}Mn_{0.1}O₄. The catalytic properties Sr₂Ti_{1-x}Mn_xO₄ were analyzed in the oxidation reaction of hydroquinone under irradiation of its aqueous solutions in the ultraviolet and visible spectral ranges. Under the described conditions, all photocatalysts showed a high rate of photooxidation. It was found that the photocatalytic activity of Sr₂Ti_{1-x}Mn_xO₄ in 3 consecutive cycles of photooxidation under infrared stimulation exceeds the commercial catalyst Degussa P25 by 4 times.

Keywords: layered wide-gap semiconductors. perovskite, strontium titanate, formate synthesis, photocatalysis, voltammetry. electron microscopy. electron microscopy.

Чупахина Татьяна Ивановна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Упорова Анастасия Михайловна – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Гырдасова Ольга Ивановна – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Булдакова Лариса Юрьевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физико-химических

методов анализа ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Деева Юлия Андреевна – к.х.н., научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Бакланова Инна Викторовна – к.х.н., научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Янченко Михаил Юрьевич – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Tatiana I. Chupakhina – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Inorganic Synthesis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Anastasia M. Uporova – Ph. D. student, Junior Researcher, Laboratory of Inorganic Synthesis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Olga I. Gyrdashova – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Inorganic Synthesis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Larisa Yu. Buldakova – Ph. D., Senior Researcher Laboratory of Physicochemical Analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Yulia A. Deeva – Ph. D., Research Associate, Laboratory of Inorganic Synthesis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Inna V. Baklanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of quantum chemistry and spectroscopy, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Mikhail Yu. Yanchenko – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Physicochemical Analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS.

Поступила в редакцию/received: 02.08.2024; после рецензирования/reviced: 28.08.2024; принята/accepted 06.09.2024.