

УДК 546.654'42'73+542.8

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).5](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).5)

О. Дзязько, канд. хім. наук, dziazko@univ.kiev.ua,
С. Неділько, д-р хім. наук,
І. Фесич, канд. хім. наук,
Т. Войтенко, канд. хім. наук,
М. Зеленько, канд. хім. наук,
О. Бондар, студ.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ (Li, Ca)-ЗАМІЩЕНИХ КОБАЛЬТАТІВ ЛАНТАНУ

(Li, Ca)-заміщені кобальтати лантану складу $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3.5}$ ($0 \leq x \leq 0,33$) було синтезовано методом сумісного осадження гідроксокарбонатів. Процеси фазоутворення досліджено з використанням рентгенівської дифракції. Існування твердих розчинів обмежується інтервалом ($0 \leq x \leq 0,1$). Розміри індивідуальних кристалітів лежать межах від 1 до 2 мкм. При збільшенні кількості замісників відбувається перехід від напівпровідникового до металічного характеру провідності.

Ключові слова: метод сумісного осадження, заміщені кобальтати лантану, перехід напівпровідник – метал.

Вступ. Складнооксидні кобальтати на основі $LaCoO_3$ зі структурою перовскіту належать до поліфункціональних матеріалів, які характеризуються аномальною зміною магнітної сприйнятливості, переходом метал–діелектрик, структурним і магнітним фазовим упорядкуванням, а також високою каталітичною активністю. Цілеспрямована зміна фізико-хімічних властивостей кобальтатів здійснюється шляхом введення замісників в катіонну та/або аніонну підґратки, варіюванням умов синтезу тощо.

При заміщенні La^{3+} на Ca^{2+} відбувається поступове зменшення ромбоєдричних деформацій. Проте суперечливими є дані, що свідчать про перехід системи до кубічної симетрії при зростанні x . Автори [1] в своїй роботі повідомляють, що при $x = 0,2$ існує суперпозиція ромбоєдричної ($x < 0,2$) та кубічної або псевдокубічної структури ($x = 0,5$). Інші дослідники стверджують, що для $x = 0,5$ реалізується кубічна симетрія [2], а для сполуки з $x = 0,35$ [3] або $x = 0,3$ [4] – ромбоєдрична симетрія, що підтверджує існування структурних фазових переходів, зумовлених гетеровалентним ізоморфним заміщенням. Так, при $x < 0,15$ у системі існують лише ромбоєдричні деформації (пр. гр. $R-3c$). В концентраційному інтервалі $0,15 \leq x \leq 0,2$ було зафіксовано [5] існування ромбоєдричної та орторомбічної фази (пр. гр. $Pnma$).

Також досить епізодично згадується в літературі можливість одночасного введення одно- та двозарядних катіонів в структуру кобальтату лантану та їх вплив на процеси фазоутворення, фізико-хімічні властивості та каталітичну активність. Це дозволило б краще зрозуміти природу спінових переходів, а також прослідкувати зміни фізико-хімічних властивостей сполук залежно від їх хімічного складу.

Матеріали і методи. Синтез складних оксидів проводили методом сумісного осадження. Шихту сумісно-осаджених гідроксокарбонатів (СОГ) лантану, кальцію та кобальту одержували осадженням з водних розчинів нітратів відповідних металів, змішаних у необхідних пропорціях, 1М розчином Na_2CO_3 (кваліфікація "х.ч.") у співвідношенні 1:1,75. Осадження проводили при інтенсивному перемішуванні на магнітному змішувачі. Маточні розчини перевіряли методами якісного аналізу на відсутність катіонів натрію (реакція з цинк уранілацетатом).

Після старіння осади відфільтровувались, промивались водно-ацетоновою (1:1 за об'ємом) сумішшю, потім великою кількістю дистильованої води та чистим ацетоном. Колір одержаних сумісно-осаджених гідроксокарбонатів лантану, кальцію та кобальту був переважно рожево-фіалковий. Продукти осадження висушувались на повітрі, розтирались в агатовій ступці та піддавались термічній обробці при 973–1073 К впродовж 36 год з проміжним перетиранням після 12 та 24 год термообробки.

Після цього до отриманої оксидної шихти додавали необхідну кількість Li_2CO_3 , суміш гомогенізували, пресували на таблетки при тиску 100 МПа та витримували близько 36 год при 1123 К на повітрі.

Фазовий склад та параметри кристалічної ґратки заміщених кобальтатів лантану визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрі Shimadzu LabX XRD-6000 ($Cu_{K\alpha}$ – випромінювання, $\lambda = 0,154056$ нм, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$). Зйомку проводили зі швидкістю $2^\circ/хв$.

Морфологію та розміри зерен синтезованих полікристалітів визначали з допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на електронному мікроскопі Hitachi S-2400.

Питомий електричний опір зразків, які мали форму дисків діаметром $d = 15$ мм та товщину 2,0–2,5 мм, вимірювали чотири-контактним методом на приладах Pillar-1UM в інтервалі температур 300–77 К.

Визначення величини кисневого індексу та середнього ступеня окиснення перехідного металу в зразках у процесі термообробки проводили йодометричним титруванням за методикою [6]. Похибка визначення вмісту кисню при використанні методу йодометричного титрування становить $\pm 0,02$ на формульну одиницю.

Результати та обговорення. Згідно проведених рентгенографічних досліджень визначено, що область гомогенності для системи $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3.5}$ обмежується складом $x = 0,1$. Як і у випадку Sr- та Ba-вмісних кобальтатів при $x > 0,1$ на рентгенограмах сполук з'являються піки, що відповідають фазі кобальтату літію $Li_{1-y}CoO_2$ із шаруватою структурою. Для однофазних зразків було розраховано параметри елементарної комірки (пр. гр. $Pmmm$) (табл. 1). Виявилося, що кристалографічні параметри орторомбічних Ca-вмісних кобальтатів зростають порівняно з параметрами незаміщеного $LaCoO_3$.

Зі збільшенням кількості допованого металу в системі $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3.5}$ ($0 \leq x \leq 0,33$) спостерігається зменшення середньоарифметичного значення іонних радіусів замісників і лантану. Знайдено, що при збільшенні середнього іонного радіусу замісника в області гомогенності відбувається збільшення середнього ступеня окиснення кобальту.

Морфологічні характеристики складних оксидів було досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії. На рис. 1 зображено СЕМ-знімки зразків з різним вмістом добавок. Розміри зерен знаходяться в межах від 1 до 2 мкм. На фото поряд із дрібними зернами можна помітити достатньо великі агломеровані часточки розміром 3–4 мкм. Це, ймовірно, пояснюється підвищеною здатністю кальцієвої системи до спікання. Також на СЕМ-фотографіях вдалося виявити домішкову фазу кобальтату літію у вигляді зерен правильної шестигуної

форми (рис. 1г), що підтверджує результати рентгенофазового аналізу.

Згідно моделі Гуденафа [7] 3d-дірки (Co^{4+}), які утворюються при введенні невеликої кількості Ca^{2+} та Li^+ , залишаються зв'язаними із сусідніми близько розташованими іонами кобальту і діють як глибокі акцепторні рівні. При зростанні кількості замісника x акцепторні комплекси взаємодіють, утворюючи σ^* -зону провідності. Завдяки цьому при

$x \geq 0,3$ на кривих температурної залежності електричного опору зникає ділянка провідності напівпровідникового типу і провідність починає приймати металічний характер. З іншого боку, внесок у загальний опір системи можуть вносити домішкові фази, що є більш вірогідним, враховуючи результати рентгенофазового аналізу. Також слід відзначити, що при збільшенні концентрації додавок крутизна кривих $\rho(T)$ зменшується.

Таблиця 1

Кристалографічні параметри однофазних зразків системи $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Ca}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$				
Склад зразків	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³
$\text{LaCoO}_{2,91(2)}$	0,5464(2)	-	1,3148(7)	0,3925(4)
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{CoO}_{2,76(2)}$	0,5457(2)	0,5734(5)	1,3860(2)	0,4337(5)
$\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,69(2)}$	0,5445(2)	0,5702(5)	1,3804(4)	0,4287(6)

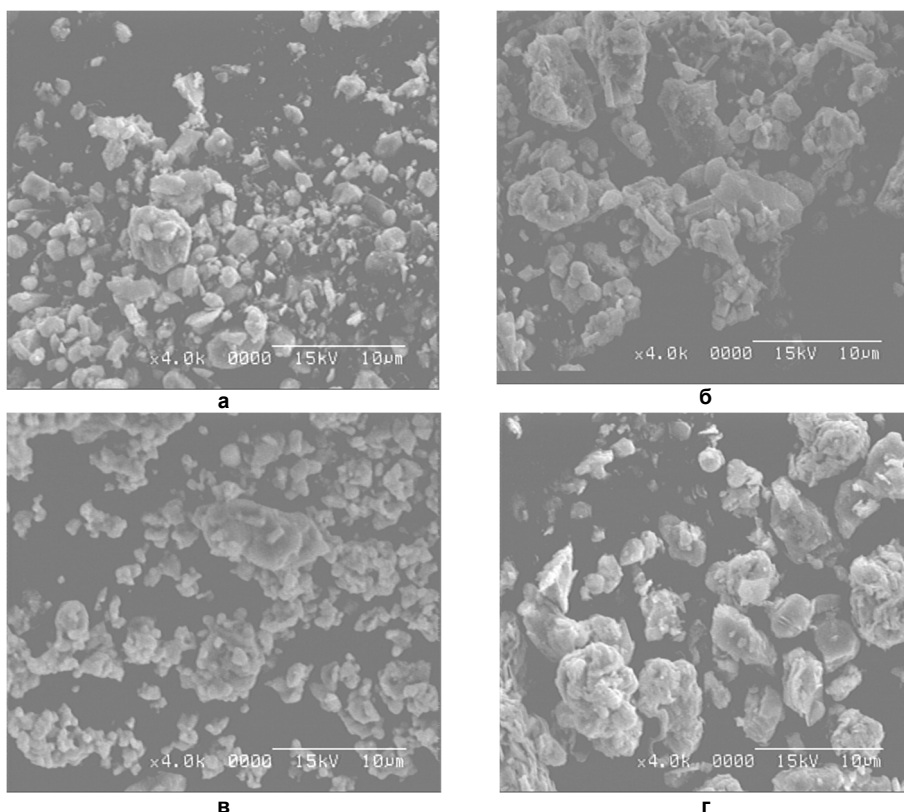


Рис. 1. СЕМ-фото складних оксидів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Ca}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$: $x = 0,05$ (а); $x = 0,2$ (б); $x = 0,25$ (в) та $x = 0,33$ (г)

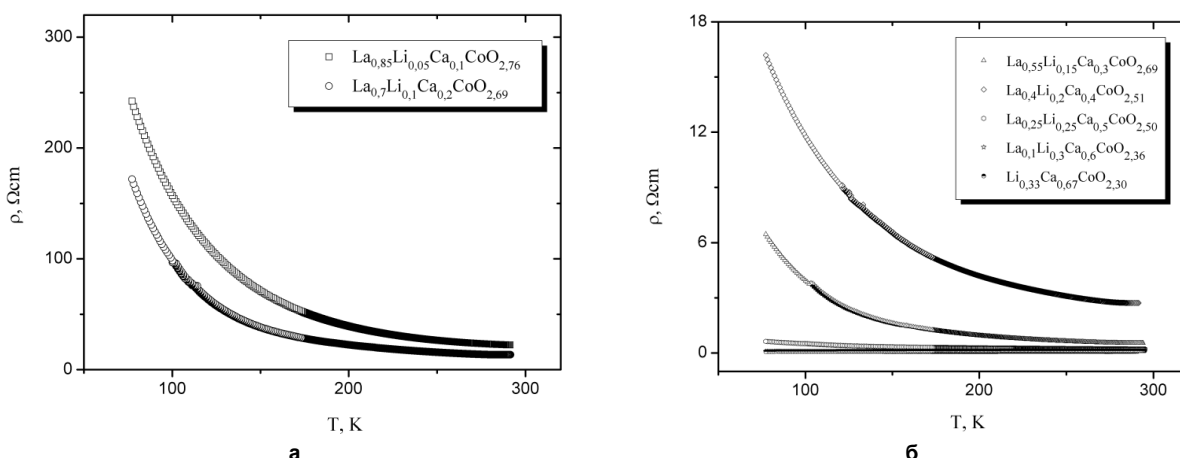


Рис. 2. Залежність питомого опору від температури для зразків системи $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Ca}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$: (а) $x = 0,05 - 0,1$, (б) $x = 0,15 - 0,33$

Висновки. Синтезовано складні оксиди в системі La-Li-M-Co-O ($\text{M} = \text{Ca}$). Однофазні зразки мають орторомбічну елементарну комірку. Показано, що при більших значеннях x відбувається утворення домішкових фаз, а

саме кобальтатів літію ($\text{Li}_{1-y}\text{CoO}_2$) та кальцію. Досліджено температурні залежності питомого опору складних кобальтатів. Знайдено, що температурний хід всіх залежностей (за винятком складів з великими значенням

х: для них опір майже не змінюється з температурою і відповідає металічному характеру провідності) підкоряється закону Арреніуса з невеликою енергією активації.

Список використаних джерел

1. Muta K., Kobayashi Y., Asai K., J. Phys. Soc. Jpn., 2002, 71(11), 2784–2791.
2. Taguchi H., Shimada M., Koizumi M., J. Solid State Chem., 1982, 41(3), 329–332.
3. Zock Ch., Haupt L., Bärner K., Todris B.M., Asadov K., Zavadskii E.A., Gron T. J., Magn. Magn. Mater., 1995, 150(2), 253–262.

4. Ganguly R., Gopalakrishnan I.K., Yakhmi J.V., Physica B, 1999, 271(1–4), 116–124.
5. Burley J.C., Mitchell J.F., Short S., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2004, 69(5), 054401(1–5).
6. Nediiko S.A., Kulichenko V.A., Dziačko A.G., Zenkovich E.G., J. Alloys Compd., 2004, 367(1–2), 251–254.
7. Suntivich J., Hong W.T., Lee Y.L., Rondinelli J.M., Yang W., Goodenough J.B., Dabrowski B., Freeland J.W., Shao-Horn Y., J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 1856–1863.

Надійшла до редколегії 19.10.18

А. Дзяцько, канд. хім. наук, dziazko@univ.kiev.ua,
С. Недилько, д-р хім. наук,
І. Фесич, канд. хім. наук,
Т. Войтенко, канд. хім. наук,
Н. Зеленько, канд. хім. наук,
Е. Бондар, студ.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (Li, Ca)-ЗАМЕЩЕННЫХ КОБАЛЬТАТОВ ЛАНТАНА

(Li, Ca)-замещенные кобальтаты лантана состава $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3.5}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) были синтезированы методом совместного осаждения гидроксокарбонатов. Процессы фазообразования исследовано с использованием рентгеновской дифракции. Существование твердых растворов ограничиваются интервалом ($0 \leq x \leq 0.1$). Размеры индивидуальных кристаллитов находятся в пределах от 1 до 2 мкм. При увеличении количества заместителей происходит переход от полупроводникового к металлическому характеру проводимости.

Ключевые слова: метод совместного осаждения, замещенные кобальтаты лантана, переход полупроводник–металл.

A. Dziačko, PhD, dziazko@univ.kiev.ua,
S. Nediiko, Dr.Sci.,
I. Fesych, PhD,
T. Voitenko, PhD,
M. Zelenko, PhD,
O. Bondar, stud.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF (Li, Ca)-SUBSTITUTED LANTHANUM COBALTATES

(Li, Ca)-substitute lanthanum cobaltates with composition $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3.5}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) was synthesized by co-precipitation method of hydroxycarbonates. It is determined that the homogeneity region for the system $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3.5}$ is limited to the composition of $x = 0, 1$. As in the case of Sr- and Ba-containing cobaltates, at $x > 0.1$, peaks on the diffractograms of the compounds correspond to the phase of lithium cobaltite Li_yCoO_2 with a layered structure. It turned out that the crystallographic parameters of orthorhombic Ca-containing cobaltates increases in comparison with the parameters of the unsubstituted $LaCoO_3$.

It is found that with an increase in the mean ion radius of the substituent in the region of homogeneity there is an increase in the average oxidation state of cobalt. The morphological characteristics of complex oxides were studied by using scanning electron microscopy. The grain sizes are in the range from 1 to 2 microns. In the photo along with the small grains you can notice enough large sintered particles in the size of 3 – 4 microns. Also, in SEM-photos, it is possible to detect the impurity phase of lithium cobaltate in the form of grains of the correct hexagonal form, which confirms the results of the X-Ray phase analysis.

The 3d-hole (Co^{4+}) formed by the adding of a small amount of Ca^{2+} and Li^+ remains bound to adjacent closely spaced cobalt ions and acts as deep acceptor levels. With increasing substitution degree x , the acceptor complexes interact, forming an σ^ conduction band. Due to this, at $x \geq 0.3$, the conductivity section of the semiconductor type disappears at the temperature dependence of the electric resistance and the conductivity begins to take a metallic character. On the other hand, contributing to the overall resistance of the system may introduce impurity phases, which is more likely, taking into account the results of the X-Ray phase analysis. It should also be noted that when the concentration of additives increases, the steepness of the curves $\rho(T)$ decreases.*

Keywords: co-precipitation method, substituted lanthanum cobaltates, semiconductor-metal transition.

УДК 546.732+546.562

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).6](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).6)

В. Зозуля, магістр, valeriaz@bigmir.net,
Ю. Шатрава, пров. інж,
Т. Слива, канд. хім. наук,
В. Овчинников, канд. хім. наук,
В. Амірханов, д-р хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КОБАЛЬТУ ТА КУПРУМУ З КАФ ЛІГАНДОМ N,N'-ДИБЕНЗИЛ-N''-ТРИХЛОРАЦЕТИЛФОСФОРТРИАМІДОМ

На основі ліганду карбаціламідодифосфорного типу (КАФ ліганду) N,N'-дибензил-N''-трихлорацетилфосфортриаміду (HL) синтезовано ди- та тетрамерні координаційні сполуки: кобальту(II) $Co_2L_4(CH_3OH)_2$ та купруму(II) $Cu_4L_4(OCH_3)_4$. Склад та будову синтезованих сполук досліджено за допомогою методів ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу. Бідентатно-циклічну координацію лігандів через атоми оксигену фосфорильної та карбонільної груп встановлено на підставі даних рентгеноструктурного аналізу. У комплексі складу $Co_2L_4(CH_3OH)_2$ іони кобальту пов'язані в центросиметричні димери за рахунок місткової функції фосфорильної групи. До складу координаційної сфери входять також молекули метанолу. Сполука купруму – тетрамер $Cu_4L_4(OCH_3)_4$, у якому метилат-іони з m_3 -містковою координацією зв'язують чотири атоми купруму в тетрамер.

Ключові слова: карбаціламідодифосфати, 3d-метали, координаційні сполуки.

Вступ. Карбаціламідодифосфати (КАФ) – це клас органічних сполук, що мають у своєму складі фрагмент – $C(O)NHP(O)=$. Наявність одночасно пептидної та фосфорамідної груп в одній молекулі обумовлює широкий спектр притаманих їм біологічних властивостей [1, 2].

З іншого боку КАФ сполуки можна розглядати як структурні аналоги таких відомих хелатуючих лігандів як β -дикетони, що робить їх привабливими об'єктами досліджень у різних галузях координаційної хімії [3, 4]. Порівняно із