

$\beta - H_2Nnf$, $\gamma - H_2Inf$)альдегідів: $[GeCl_2(CH_3OH)(P-HCl)]$ (I), $[GeCl_2(CH_3OH)(Ns-HCl)]CH_3OH$ (II), $[Ge(Ls-HCl)_2]$ (III–V) і $[Ge(Lnf-HCl)_2] \cdot nH_2O$ (VI–VIII). Встановлено, що в усіх комплексах реалізується тридентатна координація через азометинний атом нітрогену і атоми оксигену оксазинної та окси-груп, при цьому ліганд зв'язується у вигляді гідрохлориду. Для оцінки отриманих результатів проведено теоретичний аналіз відносної стійкості та геометричних параметрів комплексів I–VIII та структур, які змодельовані на основі експериментальних даних. Проведено квантово-хімічні розрахунки полумпіричним методом PM3, а також методом DFT.

SUMMARY. The data on the composition, coordination mode and structures of Ge (IV) complexes with 2-hydroxybenz- (H_2Ls) : $\alpha - H_2Ps$, $\beta - H_2Ns$, $\gamma - H_2Is$) and 2-hydroxynaphthaldehyde- (H_2Lnf) : $\alpha - H_2Pnf$, $\beta - H_2Nnf$, $\gamma - H_2Inf$) α -, β -, γ -pyridinoylhydrazones are given: $[GeCl_2(CH_3OH)(Ps-HCl)]$ (I), $[GeCl_2(CH_3OH)(Ns-HCl)]CH_3OH$ (II), $[Ge(Ls-HCl)_2]$ (III–V) and $[Ge(Lnf-HCl)_2] \cdot nH_2O$ (VI–

VIII). In all complexes ligands is coordinated through nitrogen atoms of azomethin group and oxygens of oxazin and oxy-groups. The quantum-chemical calculation of relative stability and geometrics of complexes I–VIII and modeled on the experimental data structures by semi empirical method PM3 and DFT method has been carried out.

1. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Журн. неорган. химии. -2005. -50, № 11. -С. 1676—1682.
2. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Там же. -2004. -49, № 3. -С. 401—407.
3. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Марцинко Е.Э. // Координац. химия. -2004. -30, № 3. -С. 228—234.
4. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И. // Журн. неорган. химии. -2007. -52, № 4. -С. 486—494.
5. Hyperchem 7.5 software Hypercube Inc., 1115, NW 4th Street, Gainesville, FL 32601 USA. Trial version from <http://www.hypercube.com>.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 20.09.2008

УДК 546.34'43'654'73

С.А. Неділько, І.В. Фесич, О.Г. Дзязько, В.О. Дрозд, І.Л. Багінський

ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАМІЩЕНИХ КОБАЛЬТАТІВ У СИСТЕМІ Li—La—Ba—Co—O

Вивчено процеси фазоутворення в системі Li—La—Ba—Co—O. Методами ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу встановлено, що взаємодія між оксидами відбувається дуже повільно і лише вище 800 °С спостерігається утворення складних оксидів. Йодометричним титруванням вивчено зміну окисно-відновного стану кобальту в процесі термообробки на повітрі близько 15 год при температурі 850 °С та встановлено, що зі збільшенням ступеня заміщення x ступінь окиснення кобальту зменшується. Методами рентгенофазового аналізу, електронної скануючої мікроскопії досліджено мікроструктуру та фазовий склад зразків. У концентраційному інтервалі $0 \leq x \leq 0.25$ знайдено перехід електричних властивостей: напівпровідник—метал—напівпровідник, що є наслідком неоднакового перекриття енергетичних зон у зонній структурі матеріалів при рості кількості допованого агента.

Зростання інтересу до перовскітоподібних сполук та їх заміщених аналогів пов'язано із отриманням на їх основі нових функціональних матеріалів для сучасної електроніки та техніки. Завдяки можливості широкого варіювання електричних, магнітних і каталітичних властивостей у результаті гетеровалентного заміщення La в $LaCoO_3$, складні оксиди складу $A_{1-x}B_xCoO_{3\pm\delta}$ ($A = PЗЕ$; $B = Ca, Sr, Ba$) знаходять нині все більш широке застосування [1, 2].

Стійкість до окисного середовища, висока електропровідність допованих кобальтатів рідкіснозе-

мельних елементів дозволяють застосовувати їх як електродні матеріали високотемпературних паливних елементів, катоди для CO_2 -лазерів. Висока каталітична активність цих сполук у реакціях окиснення широко використовується при створенні каталізаторів для окиснення CO у двигунах внутрішнього згорання. Відкриття в плівках складних манганітів лантану ефекту гігантського магнітоопору привело до можливості використання даного типу матеріалів для створення елементів пам'яті [3, 4].

Тверді розчини $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ достатньо

© С.А. Неділько, І.В. Фесич, О.Г. Дзязько, В.О. Дрозд, І.Л. Багінський, 2009

добре вивчені в літературі. Так, авторами [5] встановлено, що на повітрі при 1100 °С утворюється ряд твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ у концентраційному інтервалі $0 \leq x \leq 0.8$. Усі зразки з $x > 0.8$ були двофазні і на рентгенограмах поряд з рефлексами граничного твердого розчину ($x=0.8$) спостерігались рефлекси $\text{BaCoO}_{3-\delta}$. Для зразків $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) досліджено температурні залежності електропровідності та магнітної сприйнятливості [6]. Цими ж авторами було показано, що залежність провідності від складу при кімнатній температурі має вигляд параболи із максимумом поблизу $x=0.2-0.3$. При $x=0$ та 0.1 зразки проявляють напівпровідникові властивості, при $x \geq 0.2$ досліджені сполуки є сегнетоелектриками; сполука $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ має металічний тип провідності. Введення барію в підграйтку лантану приводить до зменшення ромбічних спотворень перовскітної структури в інтервалі $0 \leq x \leq 0.5$, а вже при $x \geq 0.5$ тверді розчини мають ідеальну кубічну структуру (пр.гр. $Pm\bar{3}m$).

Приймаючи до уваги чисельні літературні джерела [7, 8], ми вважаємо, що сполуки типу $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) можуть бути перспективними матеріалами для каталізаторів та кисневих мембран. Введення в кобальтат лантану поряд із йоном лужно-земельного металу одностепенного йона літію може сприяти більш високій розупорядкованості структури, ніж у випадку введення лише двовалентного металу, що в свою чергу пояснює утворення дефектних складних оксидів. Крім того, цікавим є дослідження впливу Li та Ba на зміну електричних властивостей зразків.

Метою даної роботи є визначення меж існування твердих розчинів у системі Li-La-Ba-Co-O, вивчення кисневої нестехіометрії та дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

Для отримання твердих розчинів загального складу $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) використовували свіжо приготовані розчини нітратів лантану, кобальту, барію та полікристалічний кобальтат літію $\text{LiCoO}_{1.97}$ (кваліфікація х.ч.) промислового виробництва.

На першому етапі синтезу отримували прекурсор (сумісноосажену шихту карбонатів (СОК) лантану, кобальту та барію). Для осаження використовували 1 М розчин Na_2CO_3 (кваліфікація х.ч.). Оскільки авторами роботи [9] було встановлено, що повне осаження йонів металів розчином Na_2CO_3 досягається при мольному спів-

відношенні суми осаджуваних йонів до осаджувача $n=1.75$ в інтервалі $\text{pH} \approx 10$, ми застосували цю методику для сумісного осаження йонів металів. Одержані осади відфільтровували, промивали великою кількістю дистильованої води, потім водно-ацетоновою (1:1 за об'ємом) сумішшю та чистим ацетоном. Промивні води перевіряли методами якісного аналізу на відсутність катіонів натрію (реакція з цинк ураніацетатом). Продукти осаження висушували на повітрі впродовж 3 діб, розтирали в агатовій ступці та піддавали термічній обробці при 700 °С (12 год) — I етап та (при 800 °С, 24 год) — II етап. До отриманої суміші порошок додавали необхідну кількість $\text{LiCoO}_{1.97}$, суміш гомогенізували, пресували на таблетки при ізостатичному тиску та витримували 15 год при температурі біля 850 °С на повітрі.

Термогравіметричні дослідження шихти СОК проводились на дериватографі системи F. Paulic-G. Paulic-L. Erdey угорської фірми MOM в інтервалі температур 20—900 °С на повітрі. Маса зразків для аналізу складала 0.2—0.4 г. Швидкість нагріву — 10 град/хв; охолодження самочинне. Рентгенографічні дослідження зразків здійснювали за методом порошку на приладі Enraf-Nonius CAD-4 з графітовим монохроматором на MoK_α -випромінюванні ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). Зразки також досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на приладі JEOL JSM-35С.

Для встановлення зміни окисно-відновного стану кобальту в зразках твердих розчинів у процесі термообробки проводили хімічний аналіз на вміст нестехіометричного кисню методом йодометричного титрування [9].

Резистивні вимірювання в інтервалі температур 300—77 К здійснювали на установці АСТН. Електричний опір визначали чотирьохконтактним методом при змінному струмі з частотою приблизно 985 Гц. Інтервал вимірюваних опорів 10^{-5} — 10^2 Ом (точність вимірювання опору $\pm (0.01 + 10^{-5})/R \cdot 100\%$; точність вимірювання температури ± 1 К). Зразки для резистивних вимірювань мали форму дисків діаметром $d=10$ мм та товщину 1—2 мм.

Для оцінки впливу температурного фактору на процеси, які перебігають в шихті при термообробці, було проведено дериватографічні дослідження шихти СОК (прекурсору). Показано, що оптимальні умови синтезу сполук знаходяться в межах 800—850 °С в залежності від кількості замісника. При $T \leq 800$ °С на кривій ДТА чітко помітні три

ендотермічні мінімуми, які відповідають процесам дегідратації та розкладу сумісно осаджених гідрокарбонатів.

Слід відзначити, що всі синтезовані зразки прекурсорів є мілкодисперсними порошками чорного кольору.

За результатами рентгенодифракційного фазового аналізу РФА, одержані тверді розчини $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ мали область гомогенності в інтервалі заміщень від 0 до 0.25. Для синтезованих зразків було визначено параметри елементарної комірки. При цьому нами встановлено, що при $x \geq 0.15$ відбувається структурний фазовий перехід від орторомбічної симетрії (пр.гр. $Pnmm$) до моноклінної (пр.гр. $P2_1$), що опосередковано підтверджує суттєвий вплив вакансійного розупорядкування в аніонній підґратці.

Крім того, як показано на рис. 1, для зразків з орторомбічною структурою по мірі збільшення кількості Li^+ та Ba^{2+} відбувається монотонне змен-

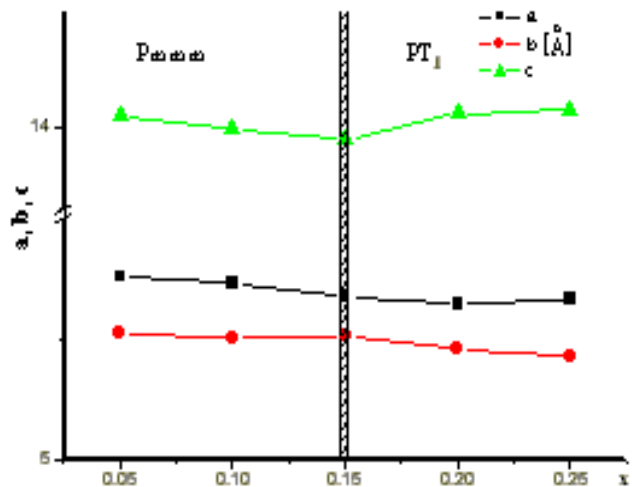


Рис. 1. Концентраційні залежності параметрів кристалічної ґратки однофазних зразків складу $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$).

шення параметрів елементарної комірки, пов'язане з меншим сумарним йонним радіусом замісників у порівнянні з лантаном [10]. Для моноклінно спотворених зразків спостерігається протилежна картина у зміні параметрів ґраток. До того ж при збільшенні концентрації замісників параметр β зменшується. Цей факт свідчить про зростання деформації $[\text{CoO}_6]$ -октаєдрів в порівнянні з правильною ромбоедричною структурою кобальтату лантану LaCoO_3 та відхиленню кута $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ від 180° , як наслідок, зниженням симетрії зразків ($Pnmm \rightarrow P2_1$).

При великих значеннях ступеня заміщення утворення однофазних зразків не зафіксовано. Натомість встановлено, що в умовах синтезу відбувається термічна деструкція сполуки $\text{Li}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{CoO}_3$ на LiCoO_2 та BaCoO_2 , рефлексії яких чітко спостерігаються на рентгенодифракційній картині.

Аналіз мікроструктурних даних показав, що досліджувані часточки є структурними агломератами, розміри яких не перевищують 1 мкм, в той час як розміри зерен $\text{LiCoO}_{1.97}$ становлять у середньому 4 мкм. Це свідчить про незначний ступінь кристалічності утворених матеріалів (рис. 2, а). Тобто, можливо, за рахунок нетривалого термічного гартування зразків на повітрі ще не повністю завершився процес формування індивідуальних кристалітів певної геометричної форми. Крім того, завдяки методу СЕМ вдалося помітити на мікрофотографіях складного оксиду $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.27}$ домішкову фазу $\text{LiCoO}_{1.97}$ у вигляді зерен неправильної форми (рис. 2, б, в).

Аналіз кисневої нестехіометрії одержаних складних оксидів показав, що малі кількості замісника (Ba^{2+} та Li^+) приводять до різкого підвищення середнього ступеня окиснення кобальту, який лінійно зменшується при подальшому збільшенні кількості замісників. Значення середнього ступеня окиснення кобальту Co^{n+} від ступеня заміщення x наведені нижче.

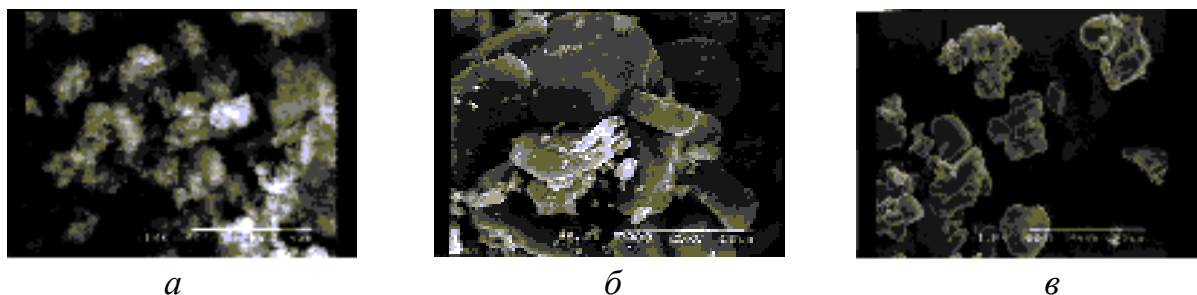


Рис. 2. Мікрофотографії зразків: а — $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_{2.27}$; б — $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.27}$; в — $\text{LiCoO}_{1.97}$.

Co ⁿ⁺	3.53	3.41	3.22	3.02	2.89	2.74	3.34
x	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35

Зразок з $x=0.33$ відхиляється від загальної закономірності, що пояснюється наявністю домішкових фаз, які мають більшу нестехіометрію за киснем.

Рис. 3 ілюструє чіткий перехід між напівпровідниковими ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$), металічними ($x=0.15, 0.20$) та напівпровідниковими ($x=0.25$) властивостями оксидних матеріалів $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$. Така зміна електричних властивостей може бути пов'язана з тим, що в даних сполуках заповнена електронами зона частково перекривається із зоною вільних енергетичних рівнів. І, як наслідок, рівні

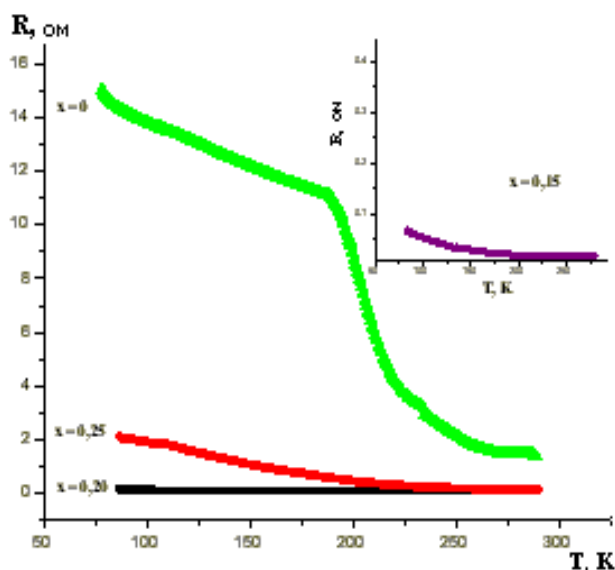


Рис. 3. Залежність опору зразків системи $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ від температури.

зони зближуються між собою, що значно полегшує подолання енергетичного бар'єру, який відповідає ширині забороненої зони ΔW . Так, для зразків з $x = 0, 0.15, 0.20, 0.25$ на основі експериментальних даних знайдені величини ширини забороненої зони. Вони становлять 0.225, 0.086, 0.096 та 0.213 eV відповідно. Тобто при малих значеннях ступеня заміщення відбувається більш ефективно перекриття зон за рахунок меншої кількості кисневих дефектів, в результаті чого кількість рівнів у зоні стає більшою, ніж кількість електронів на них, і тому стає можливим перехід електронів між близько розташованими станами в зонній структурі. При збільшенні кількості допованих

металів перехід від металічного ($x = 0.15, 0.20$) до напівпровідникового ($x = 0.25$) типу провідності обумовлений не природою йона-замісника, а, імовірно, збільшенням кисневих дефектів та додатковим вкладом електроопору домішкових фаз у загальний опір матеріалів.

Таким чином, синтезовано нові складні оксиди складу $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.33$), встановлено їх стехіометричний склад та досліджено фізико-хімічні властивості. Зокрема, показано, що заміщення лантану на літій та барій приводить до зміни симетрії кристалічної ґратки сполук із орторомбічної на моноклінну. Межі існування твердих розчинів становлять $x=0-0.25$. Металічний характер провідності зразків в області гомогенності, що можливо, обумовлений ефективним перекриттям зон у зонній структурі кобальтатів, вказує на можливість застосування отриманих композицій в якості компонентів катодних матеріалів та провідних шарів для мікроелектроніки та сенсорної техніки.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы фазообразования в системе Li-La-Ba-Co-O . Методами ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа определено, что взаимодействие между оксидами осуществляется очень медленно и лишь выше 800°C наблюдается образование сложных оксидов. Иодометрическим титрованием исследовано изменение окислительно-восстановительного состояния кобальта в процессе термической обработки на воздухе приблизительно 15 ч при температуре 850°C и установлено, что с увеличением степени замещения x степень окисления кобальта уменьшается. Методами рентгенофазового анализа, электронной сканирующей микроскопии исследована микроструктура и фазовый состав образцов. В концентрационном интервале $0 \leq x \leq 0.25$ найден переход электрических свойств: полупроводник—металл—полупроводник, который является следствием неодинакового перекрытия энергетических зон в зонной структуре материалов при росте количества допированного агента.

SUMMARY. Processes of phase formation in the Li-La-Ba-Co-O system have been investigated. IR spectroscopy and thermogravimetric analyses indicated rather slow interaction between oxide. Formation of complex oxides is observed only at the temperature, which is higher than 800°C . A change of redox state of cobalt during thermal treatment in air atmosphere about 15 h at 850°C was researched with an iodometric titration method. Increase in substitution degree x was found to result in a decrease of cobalt oxidation degree. Microstructure and phase composition were investigated with XR analysis and scanning electron spectroscopy method. Transiti-

on of electric properties of semiconductor—metal—semiconductor was found in the concentration interval of $0 \leq x \leq 0.25$. It is a result of different overlap of energy bands in energy-band structure of the materials under increase of amount of doped agent.

1. Dyer P.N., Richards R.E., Russek S.L., Taylor D.M. // Solid State Ionics. -2000. -**134**, № 1–2. -P. 21.
2. Lane J.A., Benson S.J., Waller D., Kilner J.A. // Ibid. -1999. -**121**. -P. 201.
3. Troyanchuk I., Khalyavin D., Solovykh T. // J. Phys.: Condens. Mater. -2000. -**12**. -P. 2485.
4. Cherepanov V., Aksenova T., Kiselev E., Gavrilova L.

- // Solid State Sciences. -2008. -**10**, № 4. -P. 438—443.
5. Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Petrov A.N. // Proc. the Electrochem. Soc. Inc. -Pennington, New Jersey, USA. -1997. -**97**, № 40. -P. 897—906.
 6. Patie S.B., Keer H.V., Chakvalarty D.K. // Phys. Status Solid. -1979. -**2**. -P. 681—686.
 7. Shao Z., Yang W., Cong Y. et al. // J. Membrane Science. -2000. -**172**. -P. 177.
 8. Lim K.S., Lee K.S., Han I.S. et al. // J. Korean Ceramic Society. -2001. -**38**, № 10. -P. 886.
 9. Куличенко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г. // Вісн. Київ. ун-ту. -1996. -Вип. 33. -С. 130—132.
 10. Shannon R.D. // Acta Cryst. -1976. -**A32**. -P. 751—767.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.09.2008

УДК 541.183

Т.В. Мальцева, Е.О. Куделко, Т.В. Яценко, В.Н. Беляков

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ ОКСИГИДРАТОВ НА АДСОРБЦИЮ И ПОДВИЖНОСТЬ КАТИОНОВ Cu (II), Cd (II), Pb (II)

Изучено влияние введения протонодонорного ($MnO(OH)_2$) и протоноакцепторного ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) компонентов в состав оксигидратов Zr (IV), Sn (IV) и Ti (IV) на адсорбцию и подвижность катионов Cu (II), Cd (II), Pb (II). Обнаружено, что увеличение ионного потенциала оксид-образующего металла оксигидратных адсорбентов приводит к повышению избирательности поглощения катионов. Найдено, что подвижность адсорбированных катионов изменяется в пределах $0.1—2.0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а максимальные значения получены для двойных оксигидратов, содержащих $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Оксигидраты образуют широкий ряд адсорбционных материалов, обладающих как анионо-, так и катионообменными свойствами. Гелевые (аморфные) оксидные фазы по сравнению с кристаллическими характеризуются более высокими значениями равновесных и неравновесных показателей ионообменного поглощения — таких, как концентрация поверхностных групп (N_S), коэффициент распределения ионов (K_d), время полуобмена ($t_{1/2}$), коэффициент диффузии (D) [1]. Адсорбция ионов оксигидратными материалами изучается в настоящий момент достаточно интенсивно [1—3]. Однако полученные данные не систематизированы, а исследования по влиянию заряда и структурных характеристик поверхности на энергию связи оксигидратов с различными ионами практически отсутствуют. Поэтому исследование свойств поверхности оксигидратов и выявление взаимосвязи между зарядом поверхности, кислотно-основными и сорбционными свойствами

является актуальным. Наиболее интересными объектами научного исследования в данной области могут быть сложные (двойные) оксигидраты. Подтверждением этому может служить тот факт, что для двойных оксигидратов на основе оксидов Zr (IV), Sn (IV) и Ti (IV), содержащих в качестве второго компонента $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, обнаружены высокие значения подвижности адсорбированных катионов Cu (II), Cd (II), Pb (II) (до $0.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Такие значения показывают возможность использования оксидных материалов для очистки водных растворов с применением градиента электрического потенциала [4].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния заряда поверхности на адсорбцию и подвижность поглощенных ионов Cu (II), Cd (II), Pb (II) в двойных оксигидратах на основе оксидов ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 , содержащих протонодонорный ($MnO(OH)_2$) либо протоноакцепторный ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) оксидный компонент. Для

© Т.В. Мальцева, Е.О. Куделко, Т.В. Яценко, В.Н. Беляков, 2009