

Дзязько О.Г.¹, Неділько С.А.¹, Заславський О.М.², Куліченко В.А.³,
Фесич І.В.¹, Болотнікова А.О.⁴, Сабадаш Н.І.⁵

Синтез та властивості полізарядних фаз в системі La-Li-M-Co-O (M=Ca, Sr, Ba)

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна, dziuzko@univ.kiev.ua

² Український державний науково-дослідний інститут "Ресурс", Київ, Україна,

³ Київський національний університет будівництва та архітектури, Київ, Україна

⁴ Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ, Україна

⁵ Національний університет харчових технологій, Київ, Україна

Методом сумісного осадження компонентів синтезовано зразки $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,1$). Показано, що область їх гомогенності лежить в діапазоні $0 \leq x \leq 0,05$. Об'єм елементарної комірки збільшується з розміром лужноземельного металу, який заміщує лантан. Морфологію поверхні отриманих змішаних оксидів досліджували методом SEM. У всіх зразках (крім стронцій-вмісних) парамагнітні іони Co^{2+} від домішки Co_3O_4 , які знаходяться в різному локальному оточенні мають різний ступінь обмінної взаємодії між собою; містяться у вигляді ланцюгових фрагментів- $\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Co}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Co}^{2+}\text{-O}^{2-}$ і містять дефектні центри Co^{2+} , які утворюються при десорбції решіткового кисню з поверхні, або в процесі дифузії кисню з об'єму матеріалу на поверхню. В стронцій вмісних зразках $\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Sr}_{0,01}\text{CoO}_{3-\delta}$ існують переважно феромагнітні кластери $\text{Co}^{3+}\text{-Co}^{4+}$.

Ключові слова: LaCoO_3 ; змішані оксиди; кобальтати лантану; перовскітоподібна структура; морфологія поверхні; FMR; спектри дифузного відбиття; кластер спінового скла.

Стаття постуила до редакції 2.11.2021 р.; прийнята до друку 12.07.2022 р.

Вступ

В багатокомпонентних оксидних системах $\text{Ln}-\text{Co}-\text{O}$ спостерігаються широкі поля гомогенності необмежених твердих розчинів і відбувається їх упорядкування з утворенням фаз з перовскітоподібною структурою. При проведенні гетеровалентного катіонного заміщення первинна структура лишається незмінною, але виникає некомпенсований умовний електричний заряд катіонної підґратки.

Muhumiza та ін. та Ао та ін. довели, що саме некомпенсований електричний заряд спричиняє унікальні електрофізичні і каталітичні якості цих матеріалів [1, 2].

На сьогоднішній день однозначного розуміння механізмів виникнення некомпенсованого

електричного заряду в фазах складних оксидів не існує. Серед найбільш імовірних припущень слід зазначити такі: виникнення дефектів (вакансій) в аніонній кисневій підґратці, зміна уявного ступеня окиснення Co, зміна координації оксигенового оточення катіонів зі зміною довжини зв'язку метал-оксиген і частковим викривленням первинної перовскітоподібною кристалічної ґратки. На наш погляд, останній механізм є найбільш коректним з точки зору структурної хімії і практично об'єднує в собі два попередніх.

Унікальні електрофізичні властивості кобальтатів обумовлюються конкуренцією низькоспінового, проміжного спінового та високоспінового станів. Незважаючи на значну кількість робіт в цьому напрямку, однозначно не встановлено механізм спінових переходів та вплив одночасного введення різновалентних замісників на властивості зразків, що

представляє як теоретичний, так і практичний інтерес.

Отже, можна вважати, що основною метою синтезу таких матеріалів є створення фаз з найбільш нескомпенсованим умовним електричним зарядом.

Це може бути досягнуто шляхом гетеровалентного заміщення катіоном меншої зарядності в максимально можливій кількості, яка не кардинально змінює перовськітоподібну структуру і не зсуває склад фази за межі області гомогенності. Максимальна можлива кількість допованого катіона визначається принципом толерантності і залежить від його радіусу та кристалографічної позиції (координат) в структурі перовськіту.

Метою даної роботи був синтез перовськітоподібних фаз та встановлення впливу типу та кількості гетерозарядного катіону на полізарядність катіонів кобальту.

Сучасний стан проблеми

В даний час існує широкий спектр методів отримання складних рідкісноземельних кобальтатів різного діапазону розмірів: від нано- до мікророзмірів. Залежно від вимог до фізико-хімічних властивостей кераміки її отримують або твердофазним методом, або методами хімічної гомогенізації з розчинів. Наприклад, для каталізу необхідна кераміка з субмікронним розміром частинок, і це досягається застосуванням методів хімічної гомогенізації розчинів: метод співосадження, золь-гель метод. Як керамічний метод, так і методи хімічної гомогенізації з розчинів найчастіше використовуються для отримання надпровідних сполук, а також феритів та складних оксидів з діелектричними властивостями.

Методи синтезу, що використовують хімічну гомогенізацію, мають значні переваги над керамічними. Синтез із розчинів порівняно із синтезом із оксидів або їх твердих солей вимагає значно нижчих температур відпалу та забезпечує гомогенізацію на іонно-молекулярному рівні, що дозволяє отримувати матеріали з високим ступенем однорідності. Крім того, використання хімічних методів гомогенізації дозволяє збільшити питому площу поверхні складних оксидів і цим поліпшити їх каталітичні властивості.

Однак при використанні методів хімічної гомогенізації з розчинів слід враховувати деякі препаративні особливості синтезу. Зокрема, у деяких випадках при співосадженні виникає проблема, пов'язана з різною швидкістю осаження окремих компонентів розчину. Тому для методу співосадження компонентів одним з основних критеріїв є вибір осадника та рН осаження.

Синтез оксидів методом співосадження компонентів було розроблено в попередніх роботах [3-5].

I. Матеріали та методи дослідження

Синтез зразків у системі $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 0,1$) проводився у дві стадії. На першому етапі був отриманий прекурсор шляхом

прожарювання співосадженої суміші гідрокарбонатів кобальту, лантану та лужноземельних металів при 1023 К впродовж 36 годин. Для цього одержували шихту сумісно-осаджених гідрокарбонатів (СОГ) лантану, лужноземельних металів та кобальту шляхом осаження 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) [3]. Після старіння осади відфільтровували, промивали великою кількістю дистильованої води, потім водно-спиртовою (1:1 по об'єму) сумішшю та абсолютним етиловим спиртом. Колір одержаних сумісно-осаджених гідрокарбонатів лантану, лужноземельних металів та кобальту був переважно рожево-фіалковий. Продукти осаження висушувались на повітрі, розтирались в агатовій ступці та піддавались термічній обробці з проміжними перетираннями після 12 та 24 годин термообробки. На другій стадії утворену шихту перетирали із стехіометричною кількістю карбонату літію Li_2CO_3 (кваліфікація „х.ч.”) і відпалювали при 1073 К (36 годин з проміжними перетираннями після 12 та 24 годин термообробки) до утворення кінцевого продукту. Далі одержану суміш гомогенізували, пресували на таблетки при тиску 100 МПа та витримували близько 36 годин при 1123 К на повітрі.

Структурні особливості синтезованих фаз вивчали методом рентгенівської дифракції на приладі Shimadzu LabX XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ - випромінювання, $\lambda = 0,154056$ нм, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ зразки у вигляді порошків). Зйомку проводили зі швидкістю $1-2^\circ/\text{хв}$.

Подальші розрахунки отриманих дифрактограм (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводилися на персональному комп'ютері з використанням програми Match [6]. Результати розрахунків порівнювалися з даними, наведеними в літературі, на підставі чого робився висновок про фазовий склад та структуру зразків. Для ідентифікації фаз у досліджуваних системах також використовувалася база даних Міжнародного комітету стандартів порошкової дифракції (JCPDS PDF-2).

Середній розмір кристалітів заміщених кобальтатів розраховували за уширенням рентгенівської лінії за формулою Шеррера [7]:

$$D_{012} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{012} \cdot \cos \theta_{012}}, \quad (1)$$

де D_{012} (нм) – середній розмір кристалітів уздовж напрямку, перпендикулярного площині дифракції (012), K – константа, яка залежить від форми кристаліту, зазвичай дорівнює 0,9, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання 0,15406 (нм) $\text{CuK}\alpha$ випромінювання, β_{012} – інтегральна ширина піку, пов'язана з площиною дифракції (012), а θ_{012} – бреггівський кут в радіанах для кристалографічної

площини (012). Враховуючи, що інтегральна ширина піку на дифрактограмі апроксимується функцією псевдо-Фойгта з великим (до 90% і більше) внеском функції Лоренца, для опису форми дифракційного відбиття використовувався лоренціан при $2\theta \approx 22,8^\circ$. Щоб виключити інструментальне розширення β_{inst} , записували дані рентгенівської порошкової дифракції кремнієвого (Si) стандарту за тих самих умов. Інтегральну ширину піку розраховували за формулою [8]:

$$\beta_{012} = \beta_{exp} - \beta_{inst}, \quad (2)$$

де β_{exp} – експериментальна ширина піку зразка на половині максимальної інтенсивності; β_{inst} – інструментальне уширення дифракційної лінії, яке залежить від конструктивних особливостей дифрактометра (в радіанах).

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу в області 400-4000 см^{-1} записували на спектрофотометрі Perkin Elmer Spectrum BXFT-IR Spectrophotometer в таблетованій суміші з KBr. Похибка в вимірі частот коливання складала $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

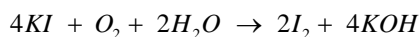
Морфологічні особливості і розміри частинок твердих розчинів визначали методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) за допомогою мікроскопа Hitachi S-2400. Обробку та аналіз зображень проведено з використанням програми ImageJ.

Спектри дифузного відбиття у діапазоні 400-800 нм реєструвалися на спектрофотометрі UV/VIS Varian Cary 5000; як стандарт відбиття використовувався оксид магнію ("х.ч").

Спектри ЕПР полікристалічних зразків реєстрували за кімнатної температури на спектрометрі Bruker Elexsys E580. Параметри експерименту: потужність мікрохвильового випромінювання 2 мВт, частота випромінювання 9,9 ГГц, інтенсивність модуляції 2 Гс, частота модуляції 100 кГц, час розгортки 300 с, дискретизація 1024 точки. Обробку спектрів проводили за допомогою WINEPR Bruker. Концентрація парамагнітних центрів оцінена шляхом порівняння інтегральних інтенсивностей спектрів досліджуваного та еталонного ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) зразків.

Значення кисневого індексу у кобальтатах визначали методом йодометричного титрування. Зразок $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,1$) $m = 0,05$ мг поміщали в колбу, потім додавали 10 мл розчину HCl ($C_N = 0,7$ моль/л) і 10 мл розчину KI ($C_N = 1$ моль/л). Процес розчинення зразка тривав у середньому від 10 до 30 хв. Йод, що утворився після розчинення порошку заміщеного кобальтату, титрували розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($C_N = 0,1$ моль/л), використовуючи як індикатор свіжоприготований розчин крохмалю. Похибка визначення вмісту кисню при йодометричному титруванні становить $\pm 0,02$.

Відомо, що KI може окиснюватися на світлі в присутності атмосферного кисню за схемою:



Щоб мінімізувати втрати йоду, було проведено

так званий «контрольний експеримент» (без зразка).

Кисневий індекс, а також середній ступінь окиснення перехідного металу (в даному випадку кобальту) визначали на повітрі при кімнатній температурі. Для складних оксидів зі структурою перовскіту (тип ABO_3) часткове заміщення в положеннях А та/або В може призвести до зміни ступеня окиснення кобальту та/або утворення кисневих вакансій.

Значення кисневого індексу (3- δ) розраховували за формулою:

$$3 - \delta = 2,5 - 2 \cdot x + \frac{0,001 \cdot N \cdot (V_s - V_0) \cdot M_r}{2 \cdot m - 0,016 \cdot N \cdot (V_s - V_0)}, \quad (3)$$

де N , V_s та V_0 – концентрація (моль/л) та об'єм (мл) розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що використовується для титрування зразка та у «контрольному експерименті» відповідно; M_r – молекулярна маса відновленої форми зразка $\text{La}_{1-3x}^{3+}\text{Li}_x^{+1}\text{M}_{2x}^{+2}\text{Co}^{+2}\text{O}_{3-\delta}$ (г/моль).

II. Результати та їх обговорення

Для твердих розчинів в системі $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_3$ (Me=Ca, Sr, Ba) відомо, що вони існують в усьому інтервалі заміщень. величина ромбоєдричного спотворення зменшується з ростом вмісту лужноземельного металу і при $x = 0,5$ композиції приймають кубічну структуру [9-12].

Порошкові рентгенівські дифрактограми зразків $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,1$) наведені на рисунку 1. З даних порошкової рентгенівської дифракції випливає: кобальтати лантану, модифіковані добавками лужно-земельних металів і літію, мають при кімнатній температурі ромбоєдрично спотворену перовскітну комірку (SG $R-3c$) з параметрами, наведеними в Таблиці 1.

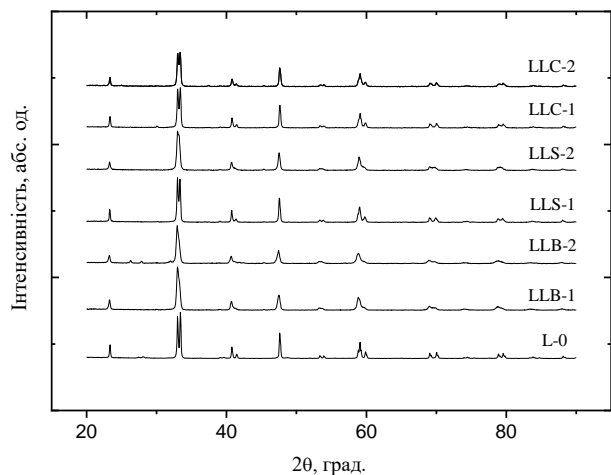


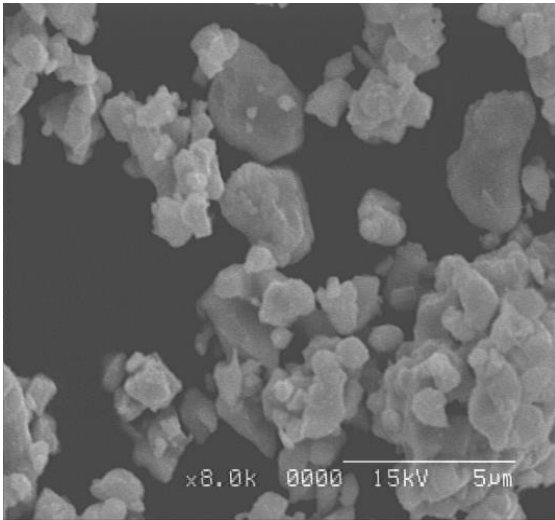
Рис. 1. Порошкові рентгенівські дифрактограми $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$: L-0 ($x = 0$), LLB-1 (M = Ba; $x = 0,05$), LLB-2 (M = Ba; $x = 0,1$), LLS-1 (M = Sr; $x = 0,05$), LLS-2 (M = Sr; $x = 0,1$), LLC-1 (M = Ca; $x = 0,05$) та LLC-2 (M = Ca; $x = 0,1$).

При введенні в структуру початкового $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ іонів літію і лужно-земельних металів відбувається

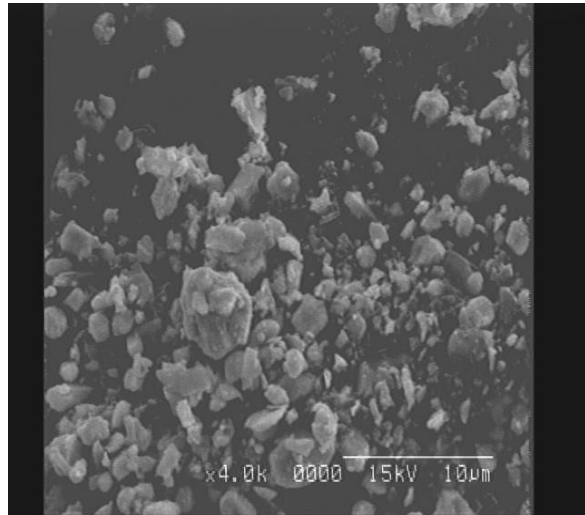
Таблиця 1

Параметри елементарних комірок та розміри зерен оксидів зі структурою перовськіту $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 0,1$).

Зразок	Параметри елементарної комірки			D_{102} , нм	D_{SEM} , нм
	a , нм	c , нм	V , нм ³		
$\text{LaCoO}_{3-\delta}$	0,5438(7)	1,3085(9)	0,3351(1)	73	910
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5438(2)	1,3084(7)	0,3351(3)	56	810
$\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5436(1)	1,3083(4)	0,3353(6)	52	750
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5441(3)	1,3100(3)	0,3358(2)	48	570
$\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5434(2)	1,3162(6)	0,3366(3)	36	430
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ba}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5437(4)	1,3130(4)	0,3362(5)	37	440
$\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Ba}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5443(1)	1,3136(4)	0,3370(6)	32	380



а)



б)

Рис. 2. Морфологія поверхні базового а) ($\text{LaCoO}_{2,91}$) і модифікованого б) ($\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{CoO}_{2,93}$) кобальтатів лантану.

незначне зростання параметрів елементарної комірки, пов'язане із зміною іонного радіусу замісника. Слід зазначити, що унаслідок незначної відмінності іонних радіусів катіонів La^{3+} і Ca^{2+} , параметри комірок при переході від початкової матриці до Са-вмісних кобальтатів практично не змінюються.

На рисунку 2 представлені СЕМ знімки поверхні нанокристалічних твердих розчинів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 0,05$). На підставі цих даних можна стверджувати, що зернами заміснених кобальтатів є пластинки з морфологією гексагональної призми. Середній розмір індивідуальних частинок має порядок сотень нанометрів і зменшується при гетеро валентному заміщенні. Зіставлення результатів СЕМ-досліджень (D_{SEM}) і даних про розміри зерен, отриманих з дифракційного експерименту (D_{102}) (табл. 1) свідчить, що більшість частинок знаходяться в агрегованому стані.

Розмір кристалітів (D_{102}) складних оксидів розраховували з рентгенівських дифракційних даних по розширенню дифракційного максимуму з кутом $2\theta \approx 23,3$ (індекс Міллера – 102). Як видно з табл. 1, середнє значення величини d_{102} варіювалося в межах від 32 нм до 73 нм залежно від стеричного чинника модифікуючих добавок. Таким чином, отримані дані

підтверджують факт утворення наночасток заміснених кобальтатів лантану.

ІЧ-спектр кобальтату лантану $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ (рис. 3) складається з двох смуг валентних коливань ($\nu_1 = 605 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 565 \text{ cm}^{-1}$) і однієї смуги деформаційних коливань ($\nu_b = 430 \text{ cm}^{-1}$).

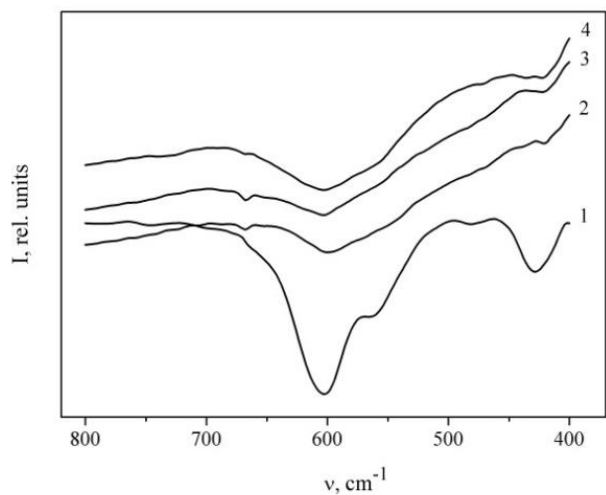


Рис. 3. ІЧ-спектри твердих розчинів системи $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$: 1 – $\text{LaCoO}_{3-\delta}$; 2 – $\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ba}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$; 3 – $\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$; 4 – $\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Відповідно з дослідженнями [13], в ромбоєдрично спотвореній структурі перовськіту LaCoO_3 розрізняють два типи іонів Co^{3+} (Co_I , Co_{II}) в кисневих октаедрах, причому відстань $\text{Co}_I - \text{O}$ коротша, ніж відстань $\text{Co}_{II} - \text{O}$, тобто зв'язок $\text{Co}_I - \text{O}$ міцніший за зв'язок $\text{Co}_{II} - \text{O}$. Тому вища частота валентних коливань ν_1 відноситься до коливань зв'язку $\text{Co}_I - \text{O}$, більш низька частота ν_2 визначається коливаннями менш міцного зв'язку $\text{Co}_{II} - \text{O}$. Смуга з частотою 430 cm^{-1} може бути віднесена до коливань зв'язку La-O в додекаедричній координації [14].

Зі збільшенням вмісту лужноземельного металу і літію в базовій матриці в ІЧ-спектрах відбувається помітний зсув частот ν_1 і ν_2 в протилежних напрямках, а потім їх злиття ($\nu_s \approx 600 \text{ cm}^{-1}$) в спектрах твердих розчинів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,05$). Крім того, в спектрах заміщених кобальтатів лантану виявлено вузьке плече близько 670 cm^{-1} , поява якого у відповідності з [15] пов'язана з утворенням іону Co^{4+} . Зсув цієї смуги у височастотну область викликана збільшенням силової константи зв'язку Co-O за рахунок зростання електричного заряду іону кобальту.

Оскільки, як відомо з літературних джерел, нестехіометрія за киснем досить суттєво впливає на електрофізичні властивості складних оксидів кобальту, нами було визначено величину нестехіометрії за киснем для зразків досліджуваної системи. Результати аналізу подано у табл. 2. Як бачимо, з допомогою хімічного аналізу було підтверджено існування в сполуках іону Co^{4+} , що добре корелює з даними ІЧ-спектроскопії. При збільшенні x , δ кисню зменшується приблизно на величину 0,09 для всіх складів.

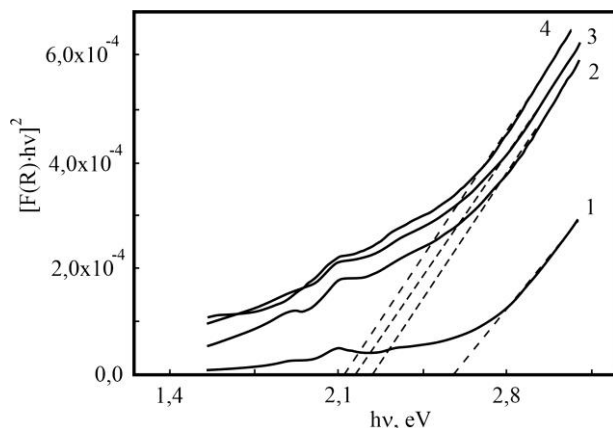


Рис. 4. Спектри дифузного відбиття для твердих розчинів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$: 1 – $\text{LaCoO}_{2,91}$; 2 – $\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{CoO}_{2,93}$; 3 – $\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{2,96}$; 4 – $\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ba}_{0,1}\text{CoO}_{2,97}$

Спектроскопія дифузного відбиття (СДО) дозволяє виділити інформацію про локальне оточення, валентний стан іонів кобальту, а також оцінити взаємозв'язок між природою лужноземельного іону і оптичними властивостями твердих розчинів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,05$). Данні дифузного відбиття у видимій частині оптичного спектру (рис. 4) представлені в координатах функції Кубелки-Мунка $F(R)$ [13]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S}, \quad (4)$$

де $R = \Phi_{\text{обр.}}/\Phi_{\text{ст.}}$ – дифузне віддзеркалення шару досліджуваного зразка відносно шару порошку із стандартного непоглинаючого матеріалу (реактив MgO «х.ч.»); величина α і S коефіцієнти поглинання і розсіяння зразка. Оптичну ширину забороненої зони (E_g) досліджуваних складних оксидів визначали із співвідношення:

$$\alpha E = K(E - E_g)^\eta, \quad (5)$$

де E – енергія фотона ($h\nu$); K – константа; показник ступеня η (у випадку прямого дозволеного оптичного переходу приймає значення $1/2$) [16].

Таблиця 2

Киснева нестехіометрія і валентний стан кобальту в зразках системи

$\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,1$).

Зразок	$3-\delta$	Co^{n+}
$\text{LaCoO}_{3-\delta}$	2,91	2,82
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$	2,93	3,06
$\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	2,79	2,97
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$	2,96	3,13
$\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	2,82	3,04
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ba}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$	2,97	3,13
$\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Ba}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	3,01	3,42

Відповідно до цього рівняння, ширина оптичної щілини може бути знайдена екстраполяцією лінійної ділянки залежності $F(R)E = f(E)$ до перетину з віссю абсцис (рис. 4).

Знайдені величини оптичних щілин забороненої зони для зразків $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba; $x=0,05$) і чистого $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ складають 2,14; 2,07; 2,01 і 2,43 eV відповідно. Із збільшенням іонного радіусу замісника ширина оптичної щілини забороненої зони зростає. Відомо, що введення в LaCoO_3 лужноземельного металу і літію призводить до збільшення кисневих вакансій. В наслідок цього відбувається збільшення концентрації носіїв, і відповідно наближення рівня Фермі до зони провідності напівпровідника з подальшим розширенням забороненої зони. Смуга на спектрах з $E = 2,07 \text{ eV}$ відповідає $d-d$ -переходу іону Co^{2+} в тетраєдричному кисневому оточенні, характерному для шпінелі Co_3O_4 [17]. Невисокі значення E_g вказують на можливість застосування кобальтатів лантану як потенційних фотокаталізаторів поряд з класичним TiO_2 ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) [18-19].

Дослідження магнітних властивостей складних оксидів кобальту $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,1$) проводилось в широкому температурному діапазоні (20-300 K) методом феромагнітного резонансу [20] (рис. 5). Показано, що залежності інтегральної інтенсивності сигналу ФМР, яка пропорційна магнітній сприйнятливості зразків, має вигляд кривої з максимумом, на положення якого суттєво впливає природа лужноземельного металу. Така поведінка може бути пояснена утворенням стану типу “кластерного спінового скла”.

Таблиця 3

Параметри сигналів на ЕПР спектрах для зразків $La_{1-3x}Li_xM_{2x}CoO_{3-\delta}$ ($M=Ca, Sr, Ba; 0 \leq x \leq 0,1$) [23].

Сигнал	<i>g</i> -фактор	ΔH , G	Характеристика сигналу
1	5,00	680	ізолювані іони Co^{2+} в октаедричному кисневому оточенні – структурні дефектні центри
2	2,80	1250	феромагнітні кластери $Co^{3+}-Co^{4+}$
3	2,25	1500	парамагнітні іони Co^{2+} від домішки Co_3O_4 що знаходяться в різному локальному оточенні і володіють різним ступенем обмінної взаємодії між собою; містяться у вигляді ланцюгових фрагментів- $Co^{2+}-O^{2-}-Co^{2+}-O^{2-}-Co^{2+}-O^{2-}$.
4	2,14	40	поверхневі комплекси адсорбованого аніон-радикалу $O_2^{\cdot-}$ (α -кисень) з іонами $Co^{3+} - [Co^{3+} \cdots O_2]^{\cdot-}$
5	2,02	1650	дефектні центри Co^{2+} , які утворюються при десорбції решіткового кисню (β -кисню) з поверхні $Co_{(surf)}^{3+} O_2^- Co_{(surf)}^{3+} \longrightarrow Co_{(surf)}^{2+} V_O Co_{(surf)}^{2+} + \frac{1}{2} O_2(g)$ або в процесі дифузії кисню з об'єму матеріалу на поверхню $Co_{(bulk)}^{3+} O_2^- Co_{(bulk)}^{3+} + Co_{(surf)}^{2+} V_O Co_{(surf)}^{2+} \longrightarrow Co_{(bulk)}^{2+} V_O Co_{(bulk)}^{2+} + Co_{(surf)}^{3+} O_2^- Co_{(surf)}^{3+}$

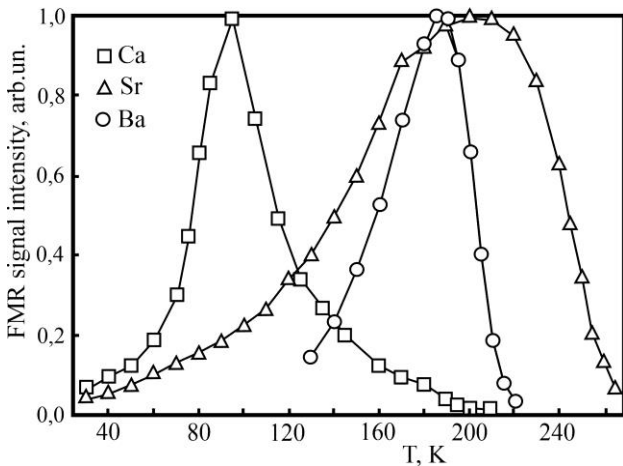
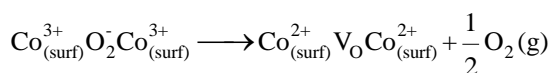


Рис. 5. Температурна залежність інтегральної інтенсивності сигналу ФМР для зразків $La_{0,7}Li_{0,1}M_{0,2}CoO_{3-\delta}$, де $M = Ca, Sr, Ba$.

Величини подвійних інтегралів сигналів ФМР, нормовані на масу зразків, свідчать про антиферомагнітний характер обмінної взаємодії між іонами кобальту.

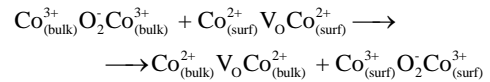
Параметри сигналів на ЕПР спектрах та характеристики сигналів для зразків $La_{1-3x}Li_xM_{2x}CoO_{3-\delta}$ наведені в таблиці 3.

Лінія в спектрі ЕПР с $g_{ef} = 2,02$ і $\Delta H \approx 1600 - 1700 G$ обумовлена дефектними центрами Co^{2+} , які утворюються, за припущенням авторів [21-22] на підставі даних термопрограмованої десорбції ґраткової кисню (поверхневий дефект):



або в процесі дифузії іонів кисню з об'єму матеріалу

на поверхню оксидної матриці (об'ємний дефект):



Таким чином, аналізуючи отримані дані можна виділити певні кореляційні залежності, а саме встановити зв'язок між середнім іонним радіусом двозарядного металу, середнім ступенем окиснення кобальту n та параметрами стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка.

Таблиця 4

Параметри вузької лінії для твердих розчинів $La_{1-3x}Li_xM_{2x}CoO_{3-\delta}$.

Зразок	<i>g</i> -фактор, $\pm 0,0002$	Інтенсивність / Маса	ΔH , G
$LaCoO_3$	2,1430	71,9	39,6
$La_{0,85}Li_{0,05}Ca_{0,1}CoO_{3\pm\delta}$	2,1446	40,1	37
$La_{0,7}Li_{0,1}Ca_{0,2}CoO_{3\pm\delta}$	2,1439	410,4	39,1
$La_{0,85}Li_{0,05}Sr_{0,1}CoO_{3\pm\delta}$	2,1436	45,4	36,3
$La_{0,7}Li_{0,1}Sr_{0,2}CoO_{3\pm\delta}$	2,1446	387	39,15
$La_{0,85}Li_{0,05}Ba_{0,1}CoO_{3\pm\delta}$	2,1439	401	37,5
$La_{0,7}Li_{0,1}Ba_{0,2}CoO_{3\pm\delta}$	2,1439	558	41,8

При збільшенні радіусу лужноземельного металу та величини x хімічний тиск в системі понижується. Це зумовлює подовження зв'язку $Co - O$ та зменшення $p-d$ -гібридації електронних хмар кисню та кобальту. Вплив створюваного кисневим оточенням кристалічного поля на іони кобальту послаблюється, а енергетична щілина між t_{2g} - та e_g -рівнями звужується.

Висновки

Вперше синтезовано і досліджено тверді розчини $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba; $0 \leq x \leq 0,1$). Показано, що область їх гомогенності лежить в інтервалі заміщень $0 \leq x \leq 0,05$. Об'єм елементарної комірки збільшується симбатно з розміром лужноземельного металу, який заміщує лантан. Співставлення результатів СЕМ-досліджень і даних про розміри зерен, отриманих з дифракційного експерименту показано, що більшість частинок знаходяться в агрегованому стані. Знайдено величини оптичних щілин забороненої зони для зразків $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba; $x=0,05$) і чистого $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ які складають 2,14, 2,07, 2,01 і 2,43 eV відповідно. Встановлено, що у всіх зразках, (крім стронцій - вмісного) парамагнітні іони Co^{2+} від домішки Co_3O_4 , які знаходяться в різному локальному оточенні та мають різний ступінь обмінної взаємодії між собою; містяться у вигляді ланцюгових фрагментів $-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}$ і містять дефектні центри Co^{2+} , які утворюються при десорбції решіткового кисню з поверхні, або в процесі дифузії кисню з об'єму матеріалу на поверхню. В стронцій вмісних зразках $\text{La}_{0,85}\text{Li}_{x0,05}\text{Sr}_{0,01}\text{CoO}_{3-\delta}$ існують переважно феромагнітні кластери $\text{Co}^{3+}-\text{Co}^{4+}$.

Подяка

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України: Грант МОН України на перспективний розвиток наукового напрямку «Математичні науки та природничі науки» в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка.

Дзязько О.Г. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник.

Неділько С.А. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії.

Заславський О.М. – доктор хімічних наук, доцент, учений секретар Українського державного науково-дослідного інституту «Ресурс».

Куліченко В.А. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Київського національного університету будівництва та архітектури.

Фесич І.В. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник.

Болотнікова А.О. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної, фізичної і колоїдної хімії фармацевтичного факультету.

Сабадаш Н.І. – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів.

- [1] E. Muhumuza, P. Wu, T. Nan, P. Bai, S. Mintova, Z. Yan, Perovskite-Type LaCoO_3 as an Efficient and Green Catalyst for Sustainable Partial Oxidation of Cyclohexane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59, 21322 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04095>.
- [2] M. Ao, G.H. Pham, V. Sage, V. Pareek, Structure and activity of strontium substituted LaCoO_3 perovskite catalysts for syngas conversion, *J. Mol. Catal. A Chem.* 416, 96 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.020>.
- [3] V. Kulichenko, S. Nedilko, O. Dziačko et al., The preparation of lanthanum nickelates by the component coprecipitation method, *Bulletin of the Taras Shevchenko National University. Chemistry* 49, 7 (2013) [in Ukrainian].
- [4] A. Golub, T. Maidukova, On the interaction of lanthanum nitrate with aluminum carbonate in solution, *Izv. AN USSR. Inorganic materials* 1, 1166 (1965) [in Russian].
- [5] V. Kulichenko, S. Nedilko, O. Dziačko, Determination of the stoichiometry of complex oxides based on lanthanum, nickel and cobalt, *Bulletin of the Taras Shevchenko National University. Chemistry* 33, 115 (1996) [in Ukrainian].
- [6] Oxford Cryosystems Ltd.: *Crystallographica Search-Match*, *J. Appl. Crystallogr.* 32, 379 (1999); <https://doi.org/10.1107/S0021889899004124>.
- [7] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Crystallogr.* 11, 102 (1978); <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>.
- [8] T. Keijsers, E. Mittemeijer, H. Rozendaal, The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 16, 309 (1983); <https://doi.org/10.1107/S0021889883010493>.
- [9] H. Taguchi, M. Shimada, M. Koizumi, Magnetic properties in the system $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$), *J. of Solid State Chem.* 41, 329 (1982); [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90153-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90153-0).
- [10] C.R. Michel, A.S. Gago, H. Guzmán-Colín, E.R. López-Mena, D. Lardizábal, O.S. Buassi-Monroy, Electrical properties of the perovskite $\text{Y}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ prepared by a solution method, *Mater. Res. Bull.* 39, 2295 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.07.024>.
- [11] S.B. Patil, D.K. Chakrabarty, M.V. Babu, S.N. Shringi, Mössbauer spectroscopic studies of the $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{CoO}_3$ system, *Phys. stat. sol. (a)*, 65, 65 (1981); <https://doi.org/10.1002/pssa.2210650107>.
- [12] T. Matsuura, J. Mizusaki, S. Yamauchi, Martensitic Transformation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, *Jap. J. Appl. Phys.* 23, 1197 (1984); <https://doi.org/10.1143/JJAP.23.1197>.

- [13] Y.Y. Kim, D.H. Lee, T.Y. Kwon, S.H. Park, Infrared Spectra and Seebeck Coefficient of LnCoO_3 with the Perovskite Structure, *J. Solid State Chem.* 112, 376 (1994); <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1319>.
- [14] N.N. Lubinskii, L.A. Bashkirov, G.S. Petrov S.V. Shevchenko, I.N. Kandidatova, M.V. Bushinskii, Crystal structure and ir spectra of lanthanum cobaltites-gallates, *Glass and Ceramics.* 66, 59 (2009); <https://doi.org/10.1007/s10717-009-9124-8>.
- [15] D. Berger, N. Landschoot, C. Ionica, F. Papa, V. Fruth, Synthesis of pure and doped lanthanum cobaltite by the combustion method, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 5, 719 (2003).
- [16] A.S. Marfunin, *Physics of minerals and inorganic materials. An introduction* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1979).
- [17] L.F. Liotta, G. Pantaleo, A. Macaluso, G. Di Carlo, G. Deganello, CoO_x catalysts supported on alumina and alumina-baria: influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C_3H_6 in lean conditions, *Appl. Catal. A: Gen.* 147, 167 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00652-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00652-X).
- [18] C. Zhang, H. He, N. Wang, H. Chen, D. Kong, Visible-light sensitive $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ photocatalyst for malachite green degradation, *Ceram. Int.* 39, 3685 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.200>.
- [19] M.B. Bellakki, J. Das, V. Manivannan, Synthesis, and measurement of structural and magnetic properties, of $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{CoO}_3$ perovskite ceramic oxides, *J. Electroceram.* 24, 319 (2010); <https://doi.org/10.1007/s10832-009-9576-9>.
- [20] I. Fesych, V. Trachevsky, A. Dzyazko, S. Nedil'ko, A. Melnik, O. Didenko, G. Kosmambetova, P. Strizhak, XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, September 12-15 (Lviv, Ukraine, 2015) P.74.
- [21] S. Royer, F. Berube, S. Kaliagiune, Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, *Appl. Catal. A: Gen.* 282, 273 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.018>.
- [22] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part I. Preparation and characterization, *Appl. Catal. A: Gen.* 209, 345 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00779-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00779-1).
- [23] I.V. Fesich, V.V. Trachevsky, A.G. Dziačko S. A. Nedilko, A. K. Melnik, Optical and Electromagnetic Properties of $\text{LaCoO}_3:\text{Li}^+;\text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), *Journal of Applied Spectroscopy.* 81, 624 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10812-014-9980-z>.

Olexandr Dziačko¹, Sergii Nedilko¹, Olexandr Zaslavsky², Vadym Kulichenko³,
Igor Fesych¹, Anastasiia Bolotnikova⁴, Nataliya Sabadash⁵

Synthesis and Properties of Polycharge Phases in the System La-Li-M-Co-O ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine, e-mail: dziazko@univ.kiev.ua

² Ukrainian State Scientific Research Institute "Resurs", Kyiv, Ukraine

³ Kyiv National University of Construction and Architecture, Ukraine

⁴ Bogomolets National Medical University, Kyiv, Ukraine

⁵ National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine

Samples of $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $0 \leq x \leq 0.1$) were synthesized by co-precipitation method. It is shown that the region of their homogeneity lies in the range of substitutions $0 \leq x \leq 0.05$. The volume of the unit cell increases with the size of the alkaline earth metal that replaces lanthanum. Surface morphology of the obtained mixed oxides was studied by SEM. In all samples (except strontium - containing) paramagnetic Co^{2+} ions from the impurity Co_3O_4 , which are in different local environments and have different degrees of exchange interaction with each other, are contained in the form of chain fragments $-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}$ and contain defective centers Co^{2+} , which are formed during the desorption of lattice oxygen from the surface, or in the process of diffusion of oxygen from the volume of material to the surface. In strontium-containing samples $\text{La}_{0.85}\text{Li}_{0.05}\text{Sr}_{0.01}\text{CoO}_{3-\delta}$ there are mainly ferromagnetic clusters $\text{Co}^{3+}-\text{Co}^{4+}$.

Keywords: LaCoO_3 ; mixed oxides; lanthanum cobaltates; perovskite-like structure; surface morphology; FMR; diffuse reflection spectra; cluster spin glass.