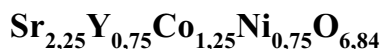


УДК 546.733

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СЛОЖНОГО ОКСИДА КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ



О.А. Дрожжин, Ф.С. Напольский, С.Я. Истомина, Е.В. Антипов

(кафедра неорганической химии; e-mail: drozhzhin@icr.chem.msu.ru)

С использованием цитратного метода синтеза получен сложный оксид кобальта и никеля $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84}$. Кислородное содержание в оксиде определено на основании результатов иодометрического титрования. Кристаллическая структура соединения уточнена на основании рентгенографических данных ($a = 3,7951(2)$, $c = 19,700(1)$ Å, $\chi^2 = 1,15$, $R_F^2 = 0,0586$, $R_p = 0,0365$, $R_{wp} = 0,0462$). $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84}$ имеет структуру второго члена ряда Раддлесдена–Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Сложные оксиды кобальта $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_{3-y}$ с перовскитоподобной структурой привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их использования при изготовлении электродов для высоко- и низкотемпературных топливных элементов, а также в качестве кислородпроницаемых мембран [1, 2]. Недавно было обнаружено, что для некоторых кобальтитов $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_{3-y}$ ($R = \text{Eu–Ho}$, Y) наблюдается упорядочение катионов Sr^{2+} и R^{3+} в кристаллической структуре, что приводит в свою очередь к упорядочению кислородных вакансий и образованию так называемых 314-фаз $\text{Sr}_3\text{RCO}_4\text{O}_{10,5}$ [3], которые демонстрируют ряд интересных физических свойств. Так, в зависимости от кислородного содержания 314-фаза является либо антиферромагнетиками с полупроводниковыми свойствами ($\text{Sr}_{2/3}\text{Y}_{1/3}\text{CoO}_{2,66}$), либо ферромагнетиками с металлическим типом проводимости ($\text{Sr}_{2/3}\text{Y}_{1/3}\text{CoO}_{2,70}$) [4, 5]. Поэтому представляют интерес синтез и изучение кристаллической структуры, а также электрофизических свойств 314-фаз, в которых часть кобальта замещена на другие катионы переходных металлов, например, никель. В настоящей работе сообщается о синтезе и кристаллической структуре новой фазы $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84}$.

Экспериментальная часть

Синтез образцов $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_{10,5}$ ($0 < x \leq 3$, $\Delta x = 1$) проводили цитратным методом. Для этого рассчитанные количества оксида иттрия растворяли в расплаве лимонной кислоты, взятой в 50-кратном мольном избытке. После того как расплав становился прозрачным, в него вводили SrCO_3 (“ч.д.а.”), а затем $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$ (“ч.д.а.”). После их растворения в расплав добавляли раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”)

в минимальном количестве воды. Смесь нагревали на газовой горелке до образования твердой массы коричневого цвета, после чего обжигали при температуре 650°C в течение 24 ч. Затем порошок прессовали в таблетки и отжигали при температуре 1100°C в течение 48 ч. Фазовый состав образцов контролировали при помощи рентгено-фазового анализа (РФА). Съемку образцов для РФА проводили в трехкадровой фокусирующей камере-монокроматоре высокого разрешения “FR-552” ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1,54060$ Å) при комнатной температуре с добавлением германия в качестве внутреннего стандарта. Для уточнения кристаллической структуры синтезированного оксида использовали дифракционные данные, полученные при помощи дифрактометра STADI-P (STOE), $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,54060$ Å.

Для определения содержания кислорода в полученных однофазных образцах проводили обратное иодометрическое титрование. Небольшое количество образца (около 0,03 г) помещали в емкость с 20 мл 20%-го раствора KI. Раствор подкисляли 2 мл HCl (конц.), закрывали резиновой пробкой и оставляли в темном месте до полного растворения образца. Выделившийся йод оттитровывали стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Катионный состав определяли при помощи локального рентгено-спектрального анализа (ЛРСА) на сканирующем электронном микроскопе “JEOL JSM-820” (ускоряющее напряжение 15–20 кВ), оснащенный системой для микроанализа “LINK AN10000”.

Электронную дифракцию и микроскопию высокого разрешения проводили на просвечивающем электронном микроскопе “JEOL JEM 3010 UHR” (Университет г. Стокгольма, Швеция).

Результаты и их обсуждение

По данным РФА, все образцы $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_{10,5}$ ($0 < x \leq 3$, $\Delta x = 1$) были неоднородными. В образце номинального состава $\text{Sr}_3\text{YCo}_2\text{Ni}_2\text{O}_z$ помимо оксида никеля (NiO) была обнаружена тетрагональная фаза с I-центрированной решеткой и следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 3,8012(5)$, $c = 19,754(2)$ Å. При поиске изоструктурного соединения выявлена фаза состава $\text{Sr}_2\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_2\text{O}_6$ [6].

Предположив, что в новой тетрагональной фазе степень окисления никеля и кобальта составляет +2 и +3 соответственно, а также учитывая соотношение Sr и Y в исходном образце, мы вывели ее состав – $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_6$. Образец такого состава был синтезирован в тех же условиях. Дифрактограмма однофазного образца была полностью проиндексирована в тетрагональной I-центрированной ячейке ($a = 3,7944(5)$, $c = 19,695(4)$ Å). Катионный состав полученной фазы был подтвержден результатами ЛРСА – Sr:Y:Co:Ni = 49(3):14(2):24(3):11(2) (теорет. Sr:Y:Co:Ni = 45:15:25:15). В скобках указаны стандартные отклоне-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные для $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84}$

Пространственная группа	I4/mmm
Параметры ячейки, Å	$a = 3,7951(2)$ $c = 19,700(1)$
Факторы достоверности	$\chi^2 = 1,15$; $R_F^2 = 0,0586$; $R_p = 0,0365$; $R_{wp} = 0,0462$

ния, рассчитанные по результатам 8 измерений. Из результатов иодометрического титрования следует, что кислородный состав фазы соответствует формуле $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84(1)}$. С целью изменения кислородного содержания фазы был проведен отжиг полученного образца в атмосфере азота при 800°C . Иодометрическое титрование показало, что кислородное содержание соединения снизилось и соответствовало формуле $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,57(1)}$. Параметры ячейки фазы после термообработки в азоте составили: $a = 3,8195(5)$, $c = 19,652(4)$ Å. Те же тенденции в изменении параметров элементарной ячейки с уменьшением кислородного содержания наблюдались и в случае $(\text{Sr},\text{Y},\text{Ca})_3\text{Co}_2\text{O}_{6+y}$ [6].

С целью изучения области гомогенности фазы $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84}$ был проведен синтез образцов $\text{Sr}_2\text{YCoNiO}_6$ и $\text{Sr}_{1,75}\text{Y}_{1,25}\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_6$. РФА показал, что оба образца являются многофазными и содержат помимо тетрагональной фазы $(\text{Sr},\text{Y})_3(\text{Co},\text{Ni})_2\text{O}_{6+y}$ большое количество примесных фаз.

Уточнение кристаллической структуры $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84}$ проводили при помощи программы GSAS [7]. В качестве исходных были взяты атомные координаты из кристаллической структуры $\text{Sr}_2\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_2\text{O}_6$ [6]. Параметры смещения атомов кислорода уточнялись в блоке. Учитывая близкие величины факторов атомного рассеяния катионов Sr^{2+} ($Z = 38$) и Y^{3+} ($Z = 39$), а также Co ($Z = 27$) и Ni ($Z = 28$), в соответствующие позиции были помещены лишь катионы Y и Co. В результате уточнения структуры были получены следующие значения факторов недостоверности: $R_F^2 = 0,0918$; $\chi^2 = 1,26$. Наличие дополнительных по сравнению со стехиометрическим составом атомов кислорода в структуре позволило выдвинуть предположение, что они занимают позицию $2a$ (0,0,0). Заселенность этой позиции ($g = 0,84$) была вычислена по данным иодометрического титрования и в дальнейшем не уточня-

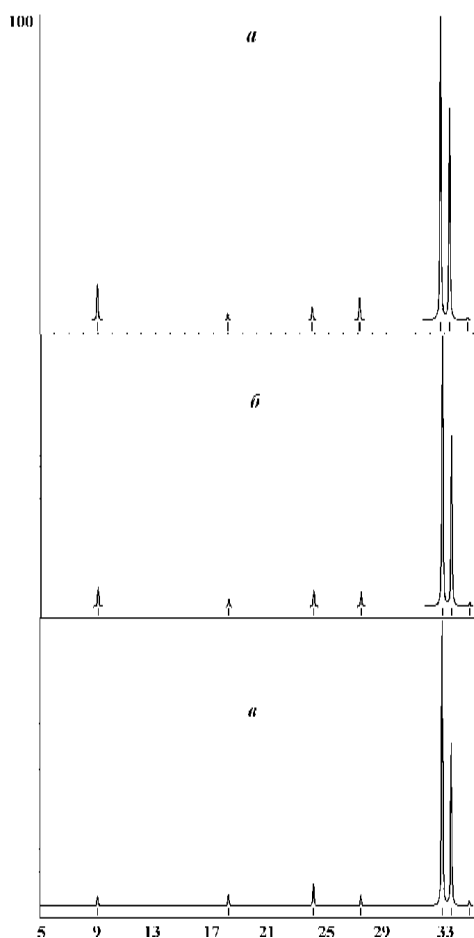


Рис. 1. Расчетные рентгенограммы $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84}$ при g : а – 0,0; б – 0,5; в – 1,0

Т а б л и ц а 2

Атомные координаты, заселенности и параметры атомного смещения для $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6,84}$

Атом	Позиция	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} , Å ²
Y1	2b	1,0	0,0	0,0	0,5	0,035(3)
Y2	4e	1,0	0,0	0,0	0,3192(2)	0,026(2)
Co1	4e	1,0	0,0	0,0	0,0979(4)	0,024(2)
O1	4e	1,0	0,0	0,0	0,196(1)	0,050(4)
O2	8g	1,0	0,0	0,5	0,0823(7)	0,050(4)
O3	2a	0,84	0,0	0,0	0,0	0,050(4)

лась. В результате значения факторов недостоверности существенно снизились ($R_F^2 = 0,0586$ и $\chi^2 = 1,15$). Был проведен расчет теоретических рентгенограмм $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6+y}$ с тремя разными величинами кислородного содержания ($y = 0; 0,5$ и $1,0$). Кислородное содержание варьировали за счет изменения заселенности позиции атома кислорода O3 ($g = 0,0; 0,5$ и $1,0$ соответственно). Расчетные рентгенограммы приведены на рис. 1. Из рентгенограмм видно, что существует зависимость между величиной заселенности позиции O3 и интенсивность рефлексов на малых углах.

В табл. 1 представлены кристаллографические данные для $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6,84}$. Конечные значения атомных координат, заселенностей позиций атомов, а также параметров атомного смещения приведены в табл. 2. Основные межатомные расстояния – в табл. 3. На рис. 2 представлены экспериментальные, расчетные и разностные дифракционные профили для $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6,84(1)}$.

Образец $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6,84}$ исследовали при помощи электронной дифракции и просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Электронная дифракция подтвердила выбор пространственной

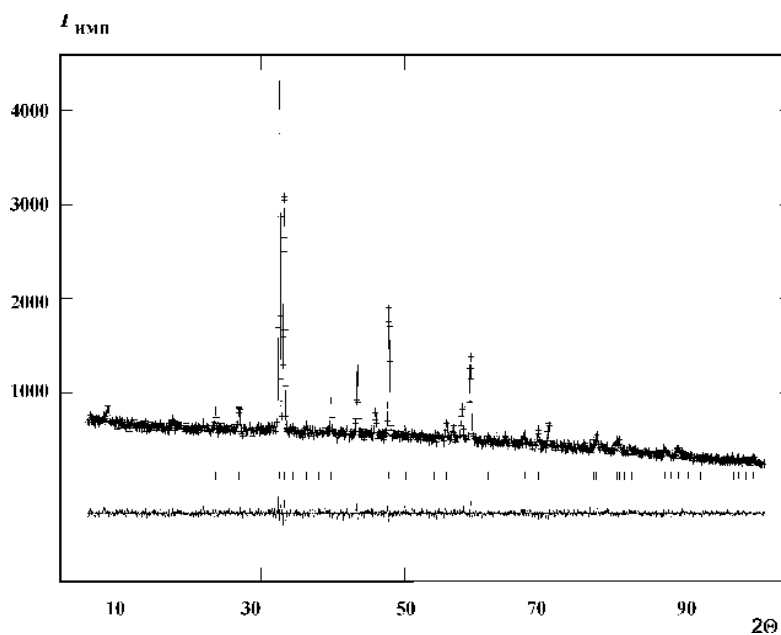


Рис. 2. Экспериментальные, расчетные и разностные профили для $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6,84(1)}$

Таблица 3

Основные межатомные расстояния (Е) в структуре
 $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84}$

Y1-O2 (x 8)	2,50(1)	O2 (x 4)	2,71(1)
O3 (x 4)	2,6836(1)	Co1-O1 (x 1)	1,94(2)
Y2-O1 (x 1)	2,42(2)	O2 (x 4)	1,922(3)
O1 (x 4)	2,701(2)	O3 (x 1)	1,928(8)

группы и параметров ячейки фазы. Изображение электронной дифракции вдоль направления [010] приведено на рис. 3. Отсутствие сверхструктурных рефлексов свидетельствует об отсутствии упорядочения кислородных вакансий в кристаллической структуре $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84}$. Изображение электронной

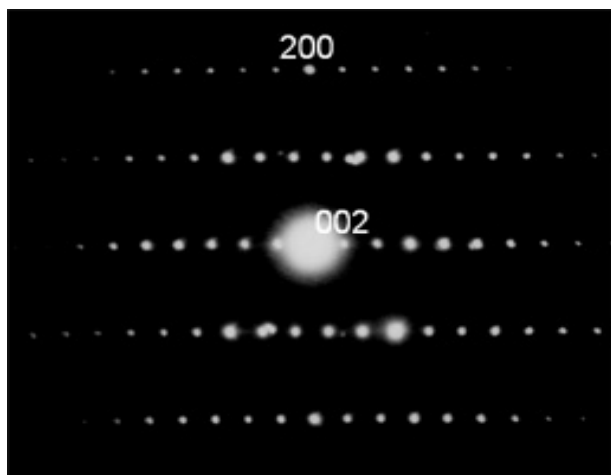


Рис. 3. Изображение электронной дифракции вдоль направления [010]

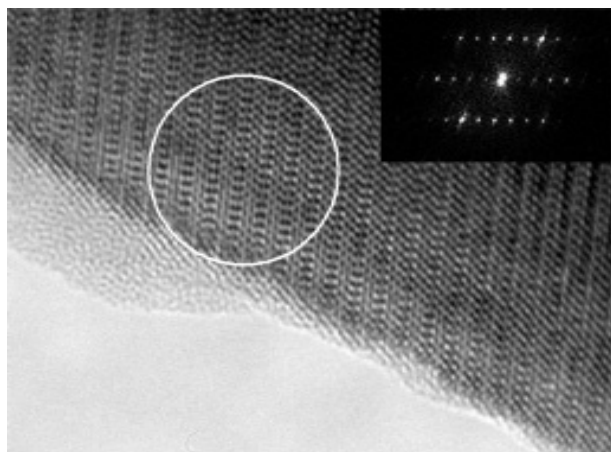


Рис. 4. Изображение электронной дифракции вдоль направления [010] и соответствующий ему фурье-образ

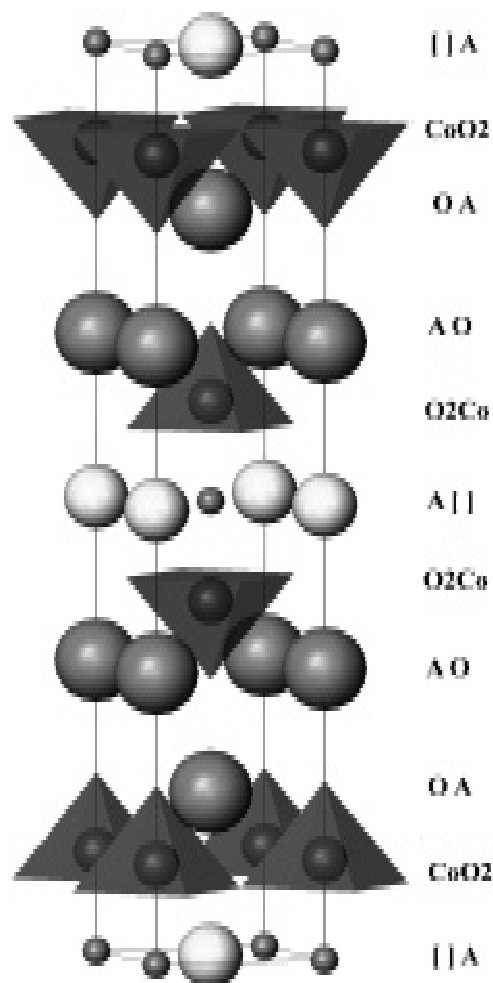
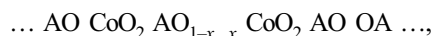


Рис. 5. Кристаллическая структура соединения
 $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84}$

дифракции вдоль направления [010] и соответствующий ему фурье-образ с части этого изображения приведены на рис. 4. Кристаллическая структура соединения $\text{Sr}_{2,25}\text{Y}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{6,84}$ представляет собой кислороддефицитный аналог структуры второго члена ряда Раддлсдена–Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (рис. 5). Среди сложных оксидов кобальта такую кристаллическую структуру имеет $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-y}$ ($0,94 \leq y \leq 1,22$ [8]), а также $\text{Sr}_2\text{Ln}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_2\text{O}_{6+y}$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho и Y) [9]. Кислородные вакансии в структурах этих соединений локализуются в плоскости, проходящей через аксиальные атомы кислорода, связывающие два соседних слоя октаэдров CoO_6 :



где А – Sr или РЗЭ, – кислородная вакансия. В результате в структуре присутствуют две кристалло-

графически разных позиции для А-катионов с координационным числом (КЧ), равным 9 и 8 (для стехиометрии $A_2Co_2O_6$). Так, позиции с меньшим значением КЧ (КЧ = 8) в $Sr_2Y_{0,8}Ca_{0,2}Co_2O_6$ [6] заняты небольшими по размеру катионами Ca^{2+} и Y^{3+} , тогда как позиции с КЧ = 9 – крупными катионами Sr^{2+} . Координационный полиэдр атомов кобальта в данном случае представляет собой тетрагональную пирамиду. В структуре $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6,84}$ лишь 16% кислородных позиций вакантны. В этом случае только 16% катионов Co/Ni имеют окружение в виде тетрагональных пирамид, тогда как основная часть – в виде октаэдров. Средняя формальная степень окисления Co/Ni в соединении $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6,84}$ составляет +3,47. Необходимо отметить, что это со-

единение синтезировано на воздухе ($p_{O_2} = 0,2$ атм) и имеет высокое кислородное содержание (~7). Например, близкая величина кислородного содержания (6,79) достигается в случае кобальтитов $(Sr, Y, Ca)_3Co_2O_{6+y}$ только при использовании синтеза под высоким давлением [6], тогда как попытки увеличить содержание кислорода в $Sr_3Co_2O_{6-y}$ приводят к распаду фазы [8]. Никелаты лантана $La_3Ni^{+2.42}_2O_{6,92}$ со структурой второго члена ряда Раддлесдена–Поппера, синтезированные при высоких температурах 1200°C на воздухе [10], имеют высокое кислородное содержание. По-видимому, высокое содержание кислорода в никель-замещенном кобальтите со структурой $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6,84}$ связано с присутствием в нем Ni^{3+} , для которого устойчиво КЧ, равное 6.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-03-32844).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thursfield A., Metcalfe I.S.* // J. Mater. Chem. 2004. **14**. P. 2475.
2. *Bouwmeester H. J. M., Burggraaf A. J.* / Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology / A. J. Burggraaf and L. Cot (Eds.). Amsterdam, 1996. P. 435.
3. *Istomin S. Ya., Grins J., Svensson G. et al.* // Chem. Mater. 2003. **15**. P. 4012.
4. *Maignan A., Hebert S., Caignaert V. et al.* // J. Solid State Chem. 2005. **178**. P. 868.
5. *Kobayashi W., Ishiwata S., Terasaki I. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. **72**. P. 104408.
6. *Yamaura K., Huang Q., Cava R. J.* // J. Solid State Chem. 1999. **146**. P. 277.
7. *Larson A.C., Von Dreele R.B.* “General Structure Analysis System (GSAS)”, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2000); B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS // J. Appl. Cryst. 2001. **34**. P. 210.
8. *Dann S.E., Weller M.E.* // J. Solid State Chem. 1995. **115**. P. 499.
9. *Yamaura K., Huang Q., Cava R. J.* // J. Solid State Chem. 1999. **146**. P. 277.
10. *Zhang Z., Greenblatt M., Goodenough J.B.* // J. Solid State Chem. 1994. **108**. P. 402.

Поступила в редакцию 27.02.06

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE NOVEL COMPLEX COBALT AND NICKEL OXIDE, $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6,84}$

O.A. Drozhzhin, Ph.S. Napolsky, S.Ya. Istomin, Ye.V. Antipov

(Division of Inorganic Chemistry)

Novel complex cobalt and nickel oxide $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6,84}$ has been synthesized using liquid citrates route. Oxygen content was determined by iodometric titration. Crystal structure of the compound was refined using X-ray powder diffraction data ($a = 3,7951(2)$, $c = 19,700(1)$ Å, $\chi^2 = 1,15$, $R_F^2 = 0,0586$, $R_p = 0,0365$, $R_{wp} = 0,0462$). $Sr_{2,25}Y_{0,75}Co_{1,25}Ni_{0,75}O_{6,84}$ has a structure of the second member of Ruddlesden–Popper series $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.