

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54-165.2+537.31/32+536.413

ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА КАТИОНОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ФЕРРОКУПРАТА ЛАНТАНА-БАРИЯ

© 2008 г. А. И. Клындюк, Е. А. Чицова

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 19.03.2007 г.

Синтезированы катиондефицитные образцы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ и определены параметры их кристаллической структуры, на воздухе в интервале температур 300–1100 К исследованы их термическое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Изученные оксиды, как и $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, являются полупроводниками *p*-типа. Недостаток лантана приводит к увеличению размера элементарной ячейки $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ и практически не влияет на его тепло- и электрофизические свойства. Образование катионных вакансий в $-\text{[Ba(Cu,Fe)}_2\text{O}_5]_{\infty}-$ блоках фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ приводит к тетрагональному искажению ее кубической структуры, уменьшению коэффициента термического расширения образцов и их электропроводности, причем последнее обусловлено в основном увеличением энергии переноса носителей заряда – “дырок” – в $-(\text{Cu,Fe})\text{O}_2-$ слоях $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$.

В последние десятилетия большой интерес вызывают слоистые перовскитоподобные оксиды, среди которых сверхпроводящие купраты типа $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Ln – РЗЭ), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_2\text{O}_{2n+4}$ и др. [1], магнеторезистивные манганиты $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-g}$ [2] и кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [3], а также феррокупраты $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$, в том числе феррокупрат иттрия-бария, впервые описанный в работе [4].

Тетрагональная структура фазы $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ образована двойными слоями $-(\text{Cu, Fe})_2\text{O}_5-$ соединенных вершинами четырехугольных пирамид CuO_5 и FeO_5 , ориентированных перпендикулярно оси *c*; ионы Ba^{2+} находятся внутри этих слоев, а ионы Y^{3+} – между ними. Удвоение ячейки перовскита происходит за счет упорядочения ионов Ba^{2+} и Y^{3+} вдоль оси *c* [4]. Из-за статистического распределения близких по размерам катионов La^{3+} и Ba^{2+} ($R_{\text{La}^{3+}} = 0.132$ нм, $R_{\text{Ba}^{2+}} = 0.160$ нм для КЧ = 12 [5]) по А-позициям феррокупрата $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ его структура является почти кубической [6, 7] с параметром перовскитной ячейки $a_p = 0.3924$ нм [6], 0.3923 нм [7]; результаты нейтронографии указывают на то, что при низких температурах ($T = 15$ К) ячейка $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ орторомбически искажена ($a > b \approx \sqrt{2} a_p$, $c \approx 2 a_p$, $a = 0.55586(8)$, $b = 0.55550(9)$, $c = 0.78155(2)$ нм) [7].

Слоистые феррокупраты $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ представляют интерес в качестве материалов для катализаторов [8] и полупроводниковых газовых сенсоров [9, 10], при этом улучшения каталитических или сенсорных свойств этих фаз можно добиться путем частичного гетеровалентного замещения катионов, входящих в их состав.

Альтернативным методом регулирования свойств функциональных материалов на основе перовскитов является их самолегирование – направленное создание в них катионной нестехиометрии [11]. Метод основан на способности перовскитов (ABO_3) сохранять свою кристаллическую структуру при образовании до 5–10% катионных вакансий в А- или В-подрешетках [12, 13]. Достоинством метода является то, что настройка свойств функциональных материалов производится без увеличения числа компонентов, входящих в их состав, т.е. без химического усложнения системы.

Ранее нами было установлено, что параметры кристаллической структуры феррокупрата иттрия-бария при образовании в нем до 5% вакансий меди или железа, а также при замещении до 5% меди железом и наоборот слабо изменяются. Электропроводность образцов уменьшается при образовании вакансий в В-подрешетке феррокупрата и возрастает при увеличении соотношения медь : железо в $\text{YBaCu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{5-x/2}$ [14].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния недостатка катионов на кристаллическую структуру, тепло- (термическое расширение) и электрофизические (электропроводность, термо-ЭДС) свойства слоистого феррокупрата лантана-бария $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошки феррокупратов $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$, $\text{LaBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5+\delta}$ и $\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$ получали керамическим методом из La_2O_3 (х. ч.), BaCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос. ч. 9–2) и CuO (ос. ч. 2–4) на воздухе при $T = 1173$ К в течение 40 ч. Для изучения термического

Таблица 1. Значения параметров (a , c) и объема (V) элементарной ячейки, а также параметра перовскитной ячейки (a_p) катиондефицитных образцов феррокупрата лантана-бария

Образец	a , нм	c , нм	$V, \times 10^3, \text{нм}^3$	a_p , нм
LaBaCuFeO _{5,47}	0.3924	–	60.42	0.3924
La _{0,95} BaCuFeO _{5,43}	0.3928	–	60.61	0.3928
LaBa _{0,95} CuFeO _{5,45}	0.3924	0.7803	120.1	0.3916
LaBaCu _{0,95} FeO _{5,44}	0.3925	0.7794	120.1	0.3916
LaBaCuFe _{0,95} O _{5,42}	0.3922	0.7793	119.9	0.3913

расширения, электропроводности и термоэлектродвижущей силы (термо-ЭДС) из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3–5 мм и бруски размером 5 × 5 × 30 мм, которые затем спекали на воздухе при $T = 1273$ К в течение 5–10 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD (CuK $_{\alpha}$ -излучение). Погрешность определения параметров элементарной ячейки феррокупратов составляла $\Delta a = \pm 0.0004$ нм, $\Delta c = \pm 0.0008$ нм.

ИК-спектры поглощения порошков феррокупратов записывали в таблетированных смесях с KBr (х. ч.) на фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот 300–1500 см⁻¹. Погрешность определения частот колебаний не превышала ± 2 см⁻¹.

Содержание в образцах избыточного (слабовязанного) кислорода (δ) определяли посредством подометрического титрования с точностью $\Delta \delta = \pm 0.01$.

Термическое расширение керамических образцов феррокупратов лантана-бария исследовали на кварцевом dilatометре собственной конструкции с вертикально расположенным кварцевым толкателем на воздухе в интервале температур 300–1100 К в динамическом режиме со средней скоростью нагревания–охлаждения 3–5 К мин⁻¹. Величины коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ с погрешностью $\delta(\alpha) \leq \pm 5\%$.

Электропроводность (σ) керамики на основе LaBaCuFeO_{5+ δ} измеряли 4-контактным методом на постоянном токе на воздухе при $T = 300$ –1100 К в динамическом режиме со скоростью нагревания и охлаждения 3–5 К мин⁻¹ (ошибка определения электропроводности не превышала 5%). Найденные экспериментально значения электропроводности керамики (σ_{11}) пересчитывали на нулевую

пористость ($\sigma_{11=0}$), используя соотношение $\sigma_{11=0} = \sigma_{11} \left(1 + \frac{\Pi}{1 + \Pi^{2/3}} \right)$, предложенное в [15]. Пористость (Π) спеченных образцов определяли по формуле $\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{эксн}}}{\rho_{\text{рентг}}} \right)$, где $\rho_{\text{рентг}}$ – рентгенографическая, а $\rho_{\text{эксн}}$ – кажущаяся плотность, определенная по массе и геометрическим размерам образцов. Коэффициент термо-ЭДС (S) образцов определяли относительно серебра в интервале температур 300–1000 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагревания и охлаждения 3–5 К мин⁻¹ с погрешностью $\delta(S) \leq \pm 10\%$. Градиент температур между горячим и холодным концами образца в ходе измерений поддерживали на уровне 20–25 К. Значения энергии активации электропроводности (E_{σ}) и термо-ЭДС (E_S) образцов находили из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ соответственно (коэффициент корреляции $R \geq 0.999$). Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевые термомпары.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После заключительной стадии отжига при 1273 К все полученные в работе образцы феррокупрата лантана-бария были однофазными (в пределах погрешности РФА) и имели перовскитную структуру, соответствующую структуре базовой фазы LaBaCuFeO_{5+ δ} (рис. 1). Согласно данным подометрии, содержание кислорода в катиондефицитных образцах было близко к таковому для базовой фазы (табл. 1), из чего следует, что образование катионных вакансий в феррокупрате лантана-бария компенсируется возрастанием средней степени окисления В-катионов (меди и железа) (от +2.97 для LaBaCuFeO_{5,47} до +2.99–3.02 для остальных образцов).

Феррокупрат La_{0,95}BaCuFeO_{5,43}, как и фаза LaBaCuFeO_{5,47}, имеет кубическую структуру (рис. 1), причем возникновение катионных вакансий в слоях –LaO $_{\delta}$ – приводит к закономерному увеличению размера перовскитной ячейки a_p (табл. 1).

Образование катионных вакансий в [Ba(Cu, Fe)₂O₅]_с-блоках феррокупрата LaBaCuFeO_{5+ δ} приводит к тетрагональному искажению его кубической структуры, о чем свидетельствует усложнение вида дифрактограмм катиондефицитных образцов. Так, в частности, в диапазоне углов $2\theta = 46^{\circ}$ – 47° для этих образцов вместо синглета (200) кубической фазы наблюдается дублет (200)+(004), характерный для слоистых тетрагональных фер-

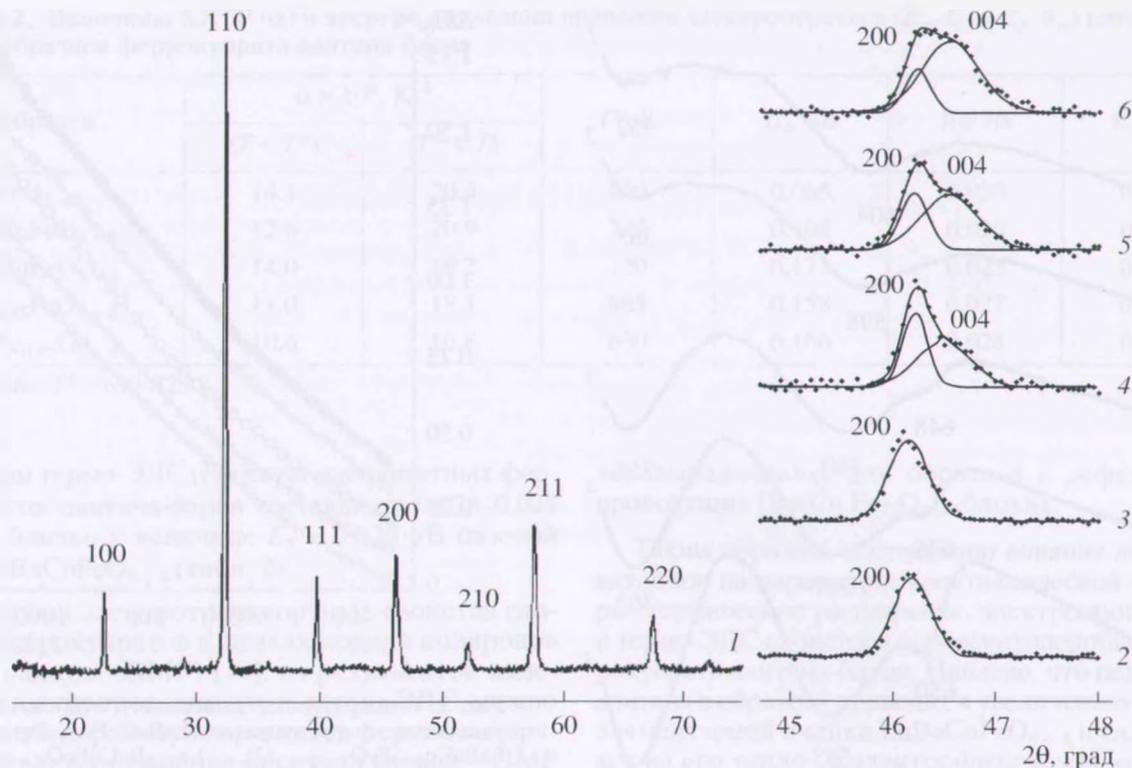


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма $\text{LaBaCuFeO}_{5.47}$ (1) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). В правой части рисунка: рефлексы (200) для фаз $\text{LaBaCuFeO}_{5.47}$ (2), $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5.43}$ (3), (200) и (004) для фаз $\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5.45}$ (4), $\text{LaBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5.44}$ (5), $\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5.42}$ (6).

рокупратов (рис. 1). Возрастание средней степени окисления В-катионов приводит к сжатию перовскитной ячейки образцов, протекающему преимущественно в направлении, перпендикулярном слоям $(\text{Cu,Fe})\text{O}_2$ (табл. 1).

В ИК-спектрах феррокупратов лантана-бария (рис. 2) наблюдаются две выраженные полосы поглощения с экстремумами при 350–360 (ν_1) и 560–600 (ν_2) cm^{-1} , соответствующие деформационным (ν_1) и валентным колебаниям (ν_2) связей $(\text{Cu, Fe})\text{—O—}(\text{Cu, Fe})$ в их структуре [6, 16]. ИК-спектры образцов $\text{LaBaCuFeO}_{5.47}$ и $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5.43}$ практически совпадают, что подтверждает сделанный выше на основании результатов РФА вывод о слабом влиянии дефектности подрешетки лантана на структуру феррокупрата лантана-бария.

Максимум полосы поглощения ν_2 для феррокупратов $\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5.45}$, $\text{LaBaCu}_{0.95}\text{O}_{5.44}$ и $\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5.42}$ по сравнению с фазой $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ последовательно смещается в сторону меньших частот. В ИК-спектрах указанных фаз появляется дополнительная полоса поглощения с максимумом при 650 (ν_3) cm^{-1} , интенсивность которой возрастает по мере уменьшения содержания кислорода в образцах (рис. 2). Согласно [16], полоса ν_3 соответствует валентным колебаниям апикального кислорода связей $(\text{Cu, Fe})\text{—O—}(\text{Cu, Fe})$, тогда как

полоса ν_2 отвечает валентным колебаниям металл-кислород в базальных слоях $(\text{Cu,Fe})\text{O}_2$. Таким образом, образование катионных вакансий в $[\text{Ba}(\text{Cu, Fe})_2\text{O}_5]_{\infty}$ -блоках феррокупрата $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ приводит к искажению образующих его структуру полиэдров BO_n ($\text{B} = \text{Cu, Fe}$; $n = 5, 6$) – сжатию этих полиэдров вдоль одного из направлений. Видно, что результаты ИК-спектроскопии и РФА хорошо согласуются между собой и приводят к одним и тем же выводам.

На температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) для всех исследованных фаз (рис. 3) обнаружена аномалия в виде излома при $T^* = 630\text{--}725$ К (табл. 2), связанная с перестройкой их кислородной подрешетки, сопровождающейся выделением из образцов кислорода [6]. Величина T^* для В-дефицитных феррокупратов (630–685 К) близка к таковой для базовой фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (650 К), а для А-дефицитных смещена в сторону более высоких температур (720–725 К). Значения α для феррокупратов в высокотемпературной области ($T > T^*$) выше, чем в низкотемпературной ($T < T^*$), ввиду того, что при $T > T^*$ дополнительный вклад в КЛТР вносит образование кислородных вакансий в структуре $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$. Величины КЛТР катиондефицитных феррокупратов лантана-бария в целом меньше, чем для ба-

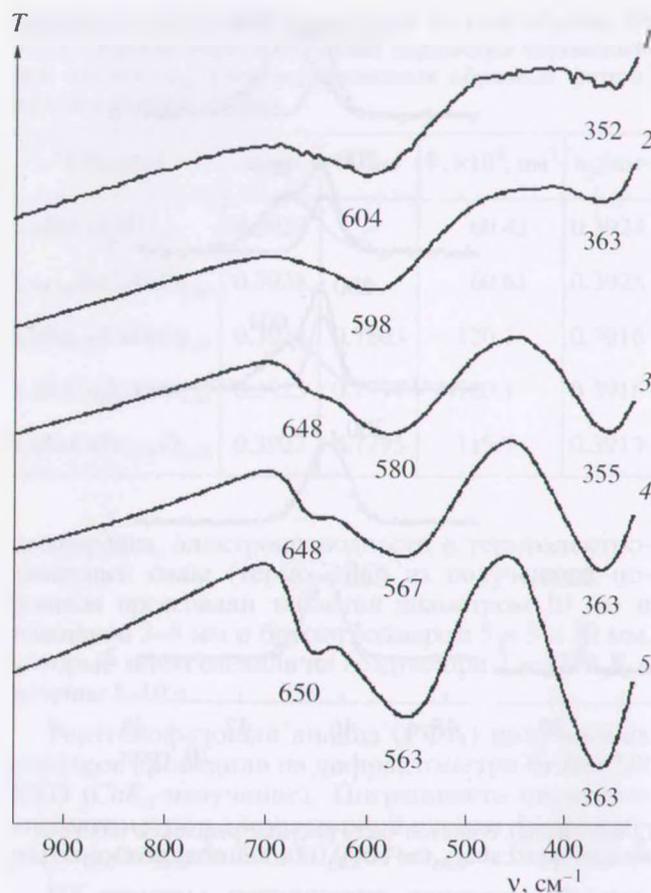


Рис. 2. ИК-спектры поглощения феррокупратов $\text{LaBaCuFeO}_{5.47}$ (1), $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5.43}$ (2), $\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5.45}$ (3), $\text{LaBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5.44}$ (4), $\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5.42}$ (5).

зовой фазы (табл. 2), что ярче выражено в низкотемпературной области ($T < T^*$) и хорошо согласуется с результатами работы [13], в которой показано, что КЛТР перовскитных твердых растворов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ уменьшается при образовании катионных вакансий в их структуре. Следует отметить, что наибольшее влияние на КЛТР феррокупрата лантана-бария оказывает образование вакансий в его В-подрешетке (табл. 2), что хорошо согласуется с результатами РФА и ИК-спектроскопии, согласно которым увеличение энергии металл-кислородных связей наиболее выражено для медь- и железodefицитных образцов (табл. 1, рис. 2).

Как видно из рис. 4, все исследованные феррокупраты, как и исходный $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, являются полупроводниками *p*-типа, характер электропроводности (σ) которых изменяется от полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$), а коэффициент термо-ЭДС (S) начинает резко увеличиваться вблизи 750 К, что обусловлено термической диссоциацией этих фаз, на воздухе начинающейся при $T \approx 670$ К [6].

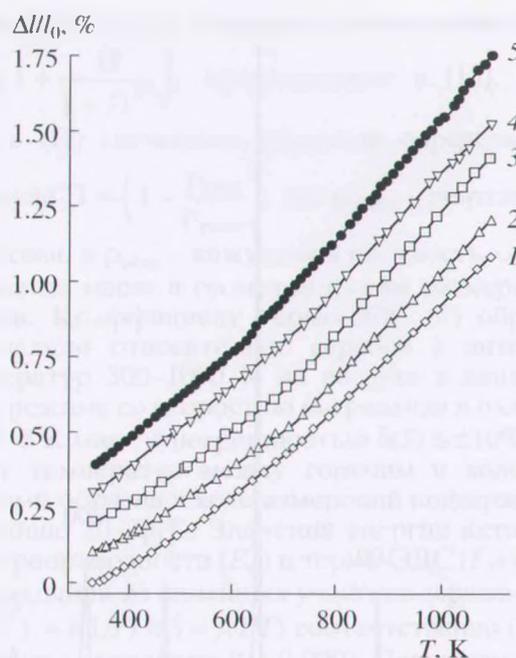


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения феррокупратов $\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{LaBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5+\delta}$ (2), $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (3), $\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (4), $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (5). Для наглядности каждая последующая кривая смещена относительно предыдущей вверх на 0.1%.

Как видно из рис. 4а, электропроводность фазы $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ близка к таковой для $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, особенно при повышенных температурах, тогда как величины σ остальных катиондефицитных феррокупратов во всем исследованном интервале температур значительно ниже и близки друг к другу. Из полученных результатов следует, что наиболее сильное (и практически одинаковое) влияние на величину электрической проводимости слонистых феррокупратов оказывает образование катионных дефектов (вакансий) в их проводящих $[\text{Ba}(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5]_{\infty}$ -блоках. Значения коэффициента термо-ЭДС всех феррокупратов, кроме фазы $\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$, во всем исследованном интервале температур близки между собой (рис. 4б). Относительно высокие величины S железodefицитного феррокупрата лантана-бария обусловлены, вероятно, наибольшей степенью дефектности его кислородной подрешетки (табл. 1).

Значения энергии активации электропроводности (E_{σ}) катиондефицитных феррокупратов лантана-бария, рассчитанные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ ($T < 750$ К, $\delta = \text{const}$), приведены в табл. 2, из которой видно, что образование катионных вакансий в структуре феррокупрата лантана-бария приводит к росту E_{σ} в 1.5–2.5 раза: от 0.065 эВ для $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ до, например, 0.171 эВ для $\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$. Значения энергии

Таблица 2. Величины КЛТР (α) и энергий активации процессов электропереноса (E_{σ} , $E_S = E_p$, E_m) катиондефицитных образцов феррокупрата лантана-бария

Образец	$\alpha \times 10^6, K^{-1}$		T^*, K	$E_{\sigma}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$E_m, \text{эВ}$
	$(T < T^*)$	$(T^* < T)$				
$\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$	14.1	20.4	650	0.065	0.020	0.045
$\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$	12.6	20.9	725	0.108	0.026	0.082
$\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$	14.0	19.2	720	0.171	0.023	0.148
$\text{LaBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5+\delta}$	11.0	18.1	685	0.158	0.027	0.131
$\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$	10.6	16.8	630	0.166	0.028	0.138

Примечание. $T^* = 630\text{--}725\text{ K}$.

активации термо-ЭДС (E_S) катиондефицитных феррокупратов лантана-бария составляют 0.023–0.028 эВ, что близко к величине $E_S = 0.020$ эВ базовой фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (табл. 2).

Описывая электротранспортные свойства слоистых феррокупратов в рамках модели поляронов малого радиуса (ПМР) [17], из результатов измерений электропроводности и термо-ЭДС можно определить параметры процессов переноса заряда: энергию возбуждения носителя заряда – ПМР (E_p , $E_p = E_S$) и энергию активации переноса ПМР (E_m , $E_m = E_{\sigma} - E_p$). Как видно из приведенных в табл. 2 данных, образование катионных дефектов (вакансий) в структуре $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ слабо влияет на величину энергии возбуждения носителей заряда, приводя к значительному (в 2–3 раза) увеличению энергии активации их переноса, наибо-

лее выраженному для образцов с дефектами в проводящих $[\text{Ba}(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5]_{\infty}$ -блоках.

Таким образом, исследовано влияние дефицита катионов на параметры кристаллической структуры, термическое расширение, электропроводность и термо-ЭДС слоистого перовскитоподобного феррокупрата лантана-бария. Найдено, что недостаток лантана в образцах приводит к увеличению размера элементарной ячейки $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ и слабо влияет на его тепло- и электрофизические свойства. Установлено, что образование катионных вакансий в проводящих $[\text{Ba}(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5]_{\infty}$ -блоках феррокупрата лантана-бария приводит к тетрагональному искажению его кубической структуры, уменьшению коэффициента линейного термического расширения образцов и их электропроводности. Показано, что уменьшение проводимости

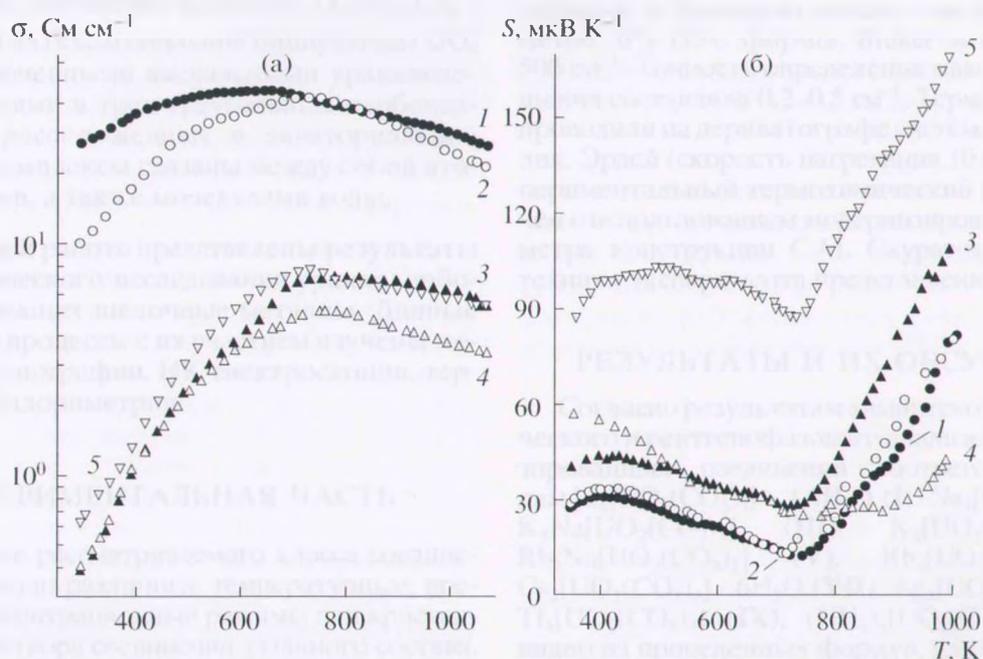


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности (а) и термо-ЭДС (б) феррокупратов $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (1), $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (2), $\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (3), $\text{LaBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5+\delta}$ (4), $\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$ (5).

образцов обусловлено главным образом увеличением энергии переноса носителей заряда в слоях – $(\text{Cu, Fe})\text{O}_2$ – фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х06М-002) и ГКПНИ “Кристаллические и молекулярные структуры” (задание 33).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 3.
2. Троянчук И.О., Труханов С. В., Шимчак Г. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 4. С. 716.
3. Roy S., Dubenko I.S., Khan M. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 024419.
4. Er-Rakho L., Michel C., LaCorre Ph., Raveau B. // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. № 2. P. 531.
5. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. Pt. 5. P. 946.
6. Клындюк А.И., Чижова Е.А. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 611.
7. Pardo H., Ortiz W.A., Araujo-Moreira F.M. et al. // Physica C. 1999. V. 313. P. 105.
8. Rentschler T. // Thermochim. Acta. 1996. V. 284. P. 367.
9. Klyndziuk A., Petrov G., Kurhan S. et al. // Chem. Sens. 2004. V. 20. Suppl. B. P. 854.
10. Клындюк А.И., Чижова Е.А. // Огнеупоры и технич. керамика // Тр. БГТУ. Вып. XIII. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. Мн. 2005. С. 54.
11. Троянчук И.О. // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. № 5. С. 653.
12. Кольцова Т.Н., Нипан Г.Д. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 12. С. 1944.
13. Kostoglou G.Ch., Frikos Ch. // Solid State Ionics. 1999. V. 126. P. 143.
14. Клындюк А.И., Чижова Е.А. // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 2. С. 5.
15. Tripathi A.K., Lal H.B. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. № 2. P. 233.
16. Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 22. P. 15201.
17. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х т. Т. 1. М.: Мир. 1982. 368 с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.11:548.76

ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНИЛКАРБОНАТОВ
ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2008 г. Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, Е. В. Власова, А. В. Ершова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Поступила в редакцию 23.10.2007 г.

Разработаны оптимальные методики синтеза и исследованы соединения состава $A_{4-m}^I B_m^I [UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$ ($A^I = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Ag, Tl; B^I = Na; m = 0-1; n = 0-6$). Методами рентгенографии, прецизионной ИК-спектроскопии и термографии изучены строение данных соединений и процессы их термораспада. Проведено отнесение полос в ИК-спектрах с использованием математического моделирования, основанного на теории малых колебаний. Методом реакционной калориметрии впервые определены стандартные энтальпии образования при 298.15 К.

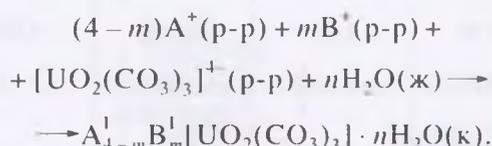
Соединения состава $A_{4/k}^k [UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$, где A^k – одно- и двухвалентные элементы, представляют интерес в связи с их химической систематикой в рамках широкого морфотропного ряда новых соединений урана со слоистым типом структуры [1–6]. Изучение состава, строения и физико-химических свойств этих соединений важно для оптимизации карбонатных технологий переработки урана при реализации различных радиохимических процессов [7].

Основу структуры кристаллических карбонатов урана(VI) с соотношением $UO_2 : CO_3 = 1 : 3$, по данным [1, 8–10], составляет комплекс $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, построенный из гексагональной бипирамиды UO_8 с двумя укороченными аксиальными уранкислородными связями и трех треугольных карбонатных групп, расположенных в экваториальной плоскости. Комплексы связаны между собой атомами металлов, а также молекулами воды.

В настоящей работе представлены результаты физико-химического исследования уранилкарбонатов, содержащих щелочные металлы. Данные соединения и процессы с их участием изучены методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, термографии и калориметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе рассматриваемого класса соединений использовали различные температурные, временные и концентрационные режимы для кристаллизации из раствора соединений заданного состава. Однако на последней стадии синтеза соединения после получения пересыщенного водного раствора протекала следующая химическая реакция:



Методики синтеза соединений представлены в работах [8–13].

Фазовую индивидуальность полученных соединений контролировали методом рентгенографии. Рентгенограммы соединений и продуктов термораспада записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (CoK_{α} -излучение). ИК-спектры соединений, приготовленных в виде прессованных таблеток с бромидом калия, – на Фурье-спектрометре IFS-113v фирмы Bruker в области 4000–500 cm^{-1} . Точность определения максимумов поглощения составляла 0.2–0.5 cm^{-1} . Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей (скорость нагревания 10 град/мин). Экспериментальный термохимический материал получен с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова. Описание и техника эксперимента представлены в [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам химического, гравиметрического и рентгенофазового анализов, состав синтезированных соединений соответствует формулам $Li_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 1.5H_2O$ (I), $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ (II), $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ (III), $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ (IV), $Rb_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ (V), $Rb_4[UO_2(CO_3)_3]$ (VI), $Cs_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$ (VII), $Ag_4[UO_2(CO_3)_3]$ (VIII), $Tl_4[UO_2(CO_3)_3]$ (IX), $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ (X). Как видно из приведенных формул, для большей части уранилкарбонатов одновалентных катионов характерно образование только безводных фаз. Исключением являются производные лития и цезия.