УДК 541.49+546.65+546.562

Т. І. Сидорук
М. С. Запрелюк

ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ НІКОЛУ(II) ТА КОБАЛЬТУ(II) ЯК ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ОКСИДНИХ КЕРАМІК СТРУКТУРИ ПЕРОВСКІТУ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

Синтезовано гетерометалічні барійвмісні координаційні сполуки ніколу(II) та кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом загальної формули $Ba[ML'(H_2O)_n]_2 \cdot xH_2O$ ($M = Ni^{2+}, Co^{2+}$; $n = 0, 2$; $x = 5, 4$; H_3L = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид). Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що продуктами їх піролізу є подвійні оксиди $BaNiO_3$ і $BaCoO_3$ структури перовскіту.

Ключові слова: гетерометалічні комплексні сполуки, нікол, кобальт, подвійні оксиди, структура перовскіту, наноматеріали.

Abstract

Heterometallic barium-containing coordination compounds of nickel(II) and cobalt(II) with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide of the general formula $Ba[ML'(H_2O)_n]_2 \cdot xH_2O$ ($M = Ni^{2+}, Co^{2+}$; $n = 0, 2$; $x = 5, 4$; H_3L = N,N'- bis(salicylidene)semicarbazide have been synthesized. By using X-ray diffraction analysis has been shown that the products of their pyrolysis are the double oxides $BaNiO_3$ and $BaCoO_3$ of the perovskite structure.

Keywords: heterometallic complex compounds, nickel, cobalt, double oxides, perovskite structure, nanomaterials.

Вступ

Високотехнологічні сучасні виробництва потребують створення нових матеріалів, особливий інтерес серед яких належить оксидним системам структури перовскіту, які знаходять широке застосування в електронній техніці як матеріали для виготовлення резисторів, конденсаторів, елементів пам'яті в логічних схемах, в лазерній техніці, в оптичних квантових генераторах. Такі оксидні системи на практиці найчастіше отримують за керамічною технологією, а також методом окиснення заздалегідь отриманих сплавів металів, які є досить енергоємними, довготривалими, потребують тривалого і ретельного подрібнення вихідних компонентів і не завжди дають можливість отримати чисті кінцеві продукти. В ряді робіт [1 – 3] запропоновано метод отримання оксидних керамік структури перовскіту, у якому в якості вихідних речовин (прекурсорів) використовують гетерометалічні комплексні сполуки з різними лігандами, серед яких найчастіше є β-дикетони, оксикислоти та спирти [4 – 6]. Водночас, отримання оксидних керамік таким способом має ряд переваг в порівнянні з традиційними методами їх отримання, оскільки дозволяє значно зменшити температуру синтезу кераміки, скоротити час спікання та підвищити однорідність і дисперсність кінцевих керамік.

У зв'язку з вище зазначеним, метою даної роботи є синтез гетерометалічних барійвмісних комплексних сполук ніколу(II) та кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом та розробка технології отримання на їх основі оксидних керамік структури перовскіту високого ступеня дисперсності.

Результати дослідження

Виявлено, що при змішуванні етанольних розчинів семикарбазону саліцилового альдегіду, $MCl_2 \cdot 6H_2O$ (M= Ni^{2+}, Co^{2+}), саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1 та водно-етанольного розчину (1:1) $Ba(OH)_2$ до pH = 9 – 10 при постійному перемішуванні та нагріванні (t ~ 60 ºC) утворюються дрібнокристалічні сполуки, які в залежності від природи d-елемента мають

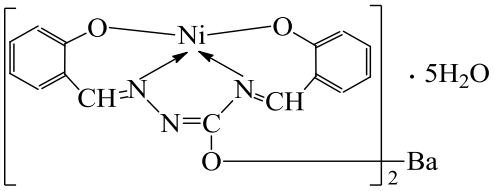
різне забарвлення: ніколвмісна – оранжеве, а кобальтвмісна – коричневе. Для виділених сполук на основі даних елементного аналізу встановлено, що не залежно від природи йона d-метала у виділених сполуках реалізується співвідношення M : Ba : L' = 2 : 1 : 2 (M^{2+} = Ni, Co; H_3L' = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид) і вони мають такий склад:

$Ba[NiL'^{1}]_2 \cdot 5H_2O$ (I); $Ba[CoL'^{1}(H_2O)_2]_2 \cdot 4H_2O$ (II),

де H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид.

Встановлено, що синтезовані комплекси нерозчинні у воді, бензені, хлороформі, ацетонітрилі, етері, погано розчинні в аліфатичних спиртах і ацетоні, краще в ДМФА і ДМСО. Практичний вихід виділеного комплексу I складає 72 %, а комплексу II – 64 %.

На основі даних елементного і рентгенофазного аналізів, ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного, термогравіметричного і кондуктометричного досліджень встановлено склад гетерометалічних барійвмісних координаційних сполук ніколу(II) або кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом і запропоновано вірогідну координацію катіонів в сполуці I:



Кобальтвмісна сполука II ймовірно теж має аналогічну будову, з тією лише відмінністю, що до внутрішньої сфери комплексу входить дві молекули води [7].

З метою встановлення фазового складу та електропровідних властивостей продуктів піролізу сполук I та II було проведено їх низькотемпературне випалювання (~450 ºС, впродовж 1 год) з подальшим прокалюванням в муфельній печі твердого залишку при 850 ºС в атмосфері кисню впродовж трьох годин. При цьому спостерігали утворення полікристалічних порошків темно-зеленого (для I) і чорного (для II) кольорів, елементний аналіз яких показав, що до їх складу входить s- і d-метал у співвідношенні 1 : 2. На основі даних рентгенофазового аналізу встановлено, що продукт піролізу I містить $BaNiO_3$, який має гексагональну решітку типу перовскіту з параметрами: a = 5,576 Å і c = 4,837 Å. Крім основної фази в порошку виявлено домішки NiO. Низькотемпературна деструкція комплексу II за таких самих умов призводить до утворення $BaCoO_3$ гексагональної перовскітоподібної модифікації із параметрами: a = 5,656 Å і c = 4,759 Å. Крім основної фази в продукті піролізу II виявлена незначна кількість Co_3O_4. Отримані результати рентгенофазового аналізу практично співпадають з параметрами відповідних подвійних оксидів структури перовскіту, які отримані традиційним твердофазним методом [8, 9].

Вивчення електропровідних властивостей спресованих порошків $BaNiO_3$ і $BaCoO_3$, отриманих при піролізі сполук I та II показали, що $BaNiO_3$ має металічний характер електропровідності з питомим опором при кімнатній температурі $\rho = 8 \cdot 10^{-2}$ Ом · см, а $BaCoO_3$ – є напівпровідником з питомим опором при кімнатній температурі $\rho = 3 \cdot 10^{2}$ Ом · см. Виявлені електропровідні властивості $BaNiO_3$ і $BaCoO_3$ також співвідносні з аналогічними характеристиками цих подвійних оксидів отриманих традиційними методами [10].

Висновки

Синтезовано гетерометалічні барійвмісні координаційні сполуки ніколу(II) та кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом загальної формули $Ba[ML'(H_2O)_n]_2 \cdot xH_2O$ ($M = Ni^{2+}$, Co^{2+}; n = 0, 2; x = 5, 4; H_3L = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид) та показано, що їх можна використовувати як вихідні речовини для отримання простим і неенергоємним методом подвійних оксидів структури перовскіту високого ступеня дисперсності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Цапков В. И. Смешанные ацетилацетонатные комплексы лантаноидов и меди / В. И. Цапков, М. В. Гандзий, Н. М Самусь // Координац. химия. – 1991. – Т. 17, вып. 9 – С. 1249–1253.

2. Pia Werndrup. Application of $M^{II}_2M^{V}_2(acac)_2(OMe)_{12}$ Derivatives in Sol-Gel Preparation of Oxide and Oxide Nanocomposite Materials for Catalysis / Pia Werndrup, Vadim G. Kessler // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2003. – Vol. 26, Iss. 1–3. – P. 883–886.

3. The quest for single-source precursors for $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$ / [Liliane G. Hubert-Pfalzgraf, Stephane Daniele, Jean Manuel Decams, Jacqueline Vaissermann] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1997. – Vol. 8, Iss. 1–3. – P. 49–53.

4. Гетероядерные комплексные соединения железа(III) и неодима(III) с оксикислотами как исходные вещества для синтеза наноматериалов / [И. В. Шабанова, Т. П. Стороженко, В. И. Зеленов и др.] // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2004. – №3. – С. 91–94.

5. Гетероядерные медь-, никель- или кобальтсодержащие ацетилацетонаты лантана как исходные вещества для получения двойных оксидов структуры перовскита / [Н. М. Самусь, М. В. Гандзий, В. И. Цапков и др.] // Коорд. химия. – 1991. – Т. 17, № 2. – С. 183-187.

6. Многоядерные гетерометаллические (Y или Ln, Ba, Cu) содержащие ацетилацетонаты как исходные вещества для получения ВТСП – оксидов $LnBa_2Cu_3O_{7-6}$ / [И. В. Хорошун, Н. М. Самусь, М. В. Гандзий и др.] // Коорд. химия.– 1993. – Т.19, №7. – С. 548-552.

7. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Т. І. Панченко, О. А. Гордієнко] // Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 74-79.

8. The crystal structure of $BaNiO_3$ / [Y. Takeda, F. Kanamura, M. Shimada, M. Koizumi] // Acta Cryst. – 1976. – Vol. 32. – P.2464–2466. – doi.org/10.1107/S056774087600798X.

9. Dynamic magnetic behavior of $BaCoO_3$ quasi-one-dimensional perovskite / [P. M. Botta, V. Pardo, D. Baldomir et all] // Phys. Rev. – 2006. – Vol. 74. – P. 214415.

10. Лазарев В. Б. Электропроводность окисных систем и пленочных структур / В. Б. Лазарев, В. Г. Красов, И. С. Шаплыгин. – М.: Наука. – 1978. – 168 с.

Тетяна Іванівна Сидорук – канд. хім. наук, старший викладач кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця , email: tpanchenko88@gmail.com.

Sydoruk Tetiana I. – Cand. Sc. (Chem.), Senior lecturer of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, email: tpanchenko88@gmail.com;

Марія Сергіївна Запрелюк – студентка групи ЕКО-16б, Інститут екологічної безпеки та моніторингу довкілля, Вінницький національний технічний університет;

Zapreliuk Mariia S. – student, Institute for Environmental Security and Environmental Monitoring, Vinnytsia National Technical Universit.