

**О.Г. ДРЮЧКО, Д.О. СТОРОЖЕНКО, Н.В. БУНЯКІНА, Б.О. КОРОБКО, І.О. ІВАНИЦЬКА, А.М. ПАЩЕНКО**

## **ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕТВОРЕНЬ В РЗЕ-ВМІСНИХ СИСТЕМАХ НІТРАТНИХ ПРЕКУРСОРІВ У ПІДГОТОВЧИХ ПРОЦЕСАХ ФОРМУВАННЯ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів авторами вивчено природу й особливості хімічної взаємодії, гетерогенних рівноваг (25-65°C) структурних компонентів у водно-солевих системах нітратів неодиму і магнію, кальцію, стронцію, барію, як модельних системах нітратів рідкісноземельних елементів й елементів ІА групи періодичної системи, що нині широко використовуються у синтезах, технологічних регламентах створення на їхній основі матеріалів різного призначення із заданим комплексом структурно-чутливих характеристик. Виявлена низка особливостей і закономірностей у їхній сукупній поведінці. Протікаючі конкуруючі реакції є сильнодіючим технологічним фактором, що суттєво впливає на зміну активності структурних форм  $\text{Ln}^{3+}$ .

**Ключові слова:** рідкісноземельні елементи, магній, лужноземельні метали, нітрати, комплексоутворення, водно-солеві системи, властивості.

С использованием комплекса физико-химических методов авторами изучены природа и особенности химического взаимодействия, гетерогенных равновесий (25-65°C) структурных компонентов в водно-солевых системах нитратов неодима и магния, кальция, стронция, бария как модельных систем нитратов редкоземельных элементов и элементов ІА группы периодической системы, которые сейчас широко используются в синтезах, технологических регламентах получения на их основе материалов разного предназначения с заданным комплексом структурно-чувствительных характеристик. Выявлен ряд особенностей и закономерностей в их совместном поведении. Протекающие конкурирующие реакции являются сильнодействующим фактором существенно влияющим на изменение активности структурных форм  $\text{Ln}^{3+}$ .

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, магний, щелочноземельные металлы, нитраты, комплексообразование, водно-солевые системы, свойства.

With the use of complex physical and chemical methods the authors studied the nature and characteristics of chemical interaction of heterogeneous equilibria (25-65°C) structural components in water-salt systems neodymium nitrate and magnesium, calcium, strontium, barium, as model systems of nitrate of rare earth elements and elements of ІА group periodic system, now widely used in the synthesis, technical regulations the creation based on these materials for various purposes with predetermined complex structure-sensitive characteristics. Revealed differences in the behavior of the structural components in the systems of the lanthanide cerium and yttrium subgroups. Differences in the nature of their interaction with the differences in staging, differences in the characteristics and patterns of flow. In systems of rare earth elements nitrate and Mg, Ca, Sr, Ba only in magnesium systems in the temperature range of existence solvents are congruently soluble  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . However, in other systems - the new solid phase do not form (evtonichnogo type system). The resulting competing reactions are potent technological factor significantly impacting on change of activity of structural forms  $\text{Ln}^{3+}$ .

**Keywords:** rare earth elements, magnesium, alkaline earth metals, nitrates, complexation, water-salt systems, property.

**Вступ.** Багатокомпонентні оксидні конструкційні і спеціального призначення матеріали зі змішаною електронною й кисневою провідністю, швидким іонним транспортом на сьогодні відіграють важливу роль у системах взаємного перетворення різних форм енергії, киснево-провідних матеріалах для конверсії природного газу, паливних елементах, багатьох каталітичних і магнітних системах, кисневих мембранах, як матеріали для високотемпературних електродів, нагрівальних елементів, у газових сенсорах тощо. Серед цих багатофункціональних матеріалів найбільше застосування знаходять складні оксиди зі структурою перовскіта  $\text{ABO}_3$  та подвійного перовскіта  $\text{A}_2\text{MeB}_2\text{O}_{6,\delta}$ , що містять у вузлах А лантаніди, а у вузлах В - атоми d-металу. Ці сполуки є абсолютними лідерами, як за масштабом застосування, так і стосовно уваги до них з боку дослідників [1 - 11].

Системні дослідження будови, фундаментальних властивостей, дефектної структури й кисневої нестехіометрії перовскітоподібних фаз з частковими ізоморфними заміщеннями в підрешітках А і В на інші елементи вказують, що такі модифікації призводять до істотної зміни всіх цільових характеристик цих сполук (електричних, магнітних,

каталітичних та інших властивостей).

Пропоноване дослідження є результатом аналізу відомостей про системні дослідження, виконані за останні 15 років, і присвячені вивченню кисневої нестехіометрії, дефектної структури, технології одержання й обумовлених ними властивостей перовскітоподібних оксидів РЗЕ (Ln), магнію, лужноземельних елементів (Ca, Sr, Ba) і d-металів (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, ін.).

Більшість досліджень РЗЕ-вмісних складних оксидів спрямовані, головним чином, на вивчення широкого спектру фізичних властивостей, а технології виготовлення дрібнодисперсних таких матеріалів приділяється недостатньо уваги, хоча вона є невід'ємною частиною створення ефективних матеріалів та відіграє виняткову роль у формуванні різних структурно-чутливих властивостей.

Нині з'ясовуються способи керування технічними параметрами таких матеріалів шляхом вибору складу, умов синтезу і наступного оброблення. Широта функціональних задач, принципів і способів їхнього вирішення, відсутність матеріалів, що повністю задовольняють весь комплекс технічних і технологічних вимог обумовлюють відсутність універсальних методів їхнього вирішення. Одержання

досконалих таких матеріалів зумовлює використання нанорозмірних частинок речовин – складових компонентів технологічних сумішей, а це, у свою чергу, підвищує інтерес до низькотемпературних способів їхнього синтезу «хімічними методами» із використанням рідких багатокомпонентних нітратних систем.

Існуючі способи отримання перовскітів складні й трудомісткі, часто дають продукти з низькими значеннями питомої поверхні й виявляють властивості, що не відповідають вимогам багатьох можливих напрямів застосувань. Нині для одержання перовскітів використовують традиційну керамічну технологію, методи співсаджень, золь-гель, складних ефірних полімерних попередників (методика Пекіні, синтез керамічних порошоків), гліцин-нітратний, механохімічний, плазмохімічний та інші. Одним з нових перспективних підходів є використання в процесі синтезу стадії мікрохвильового оброблення прекурсорів.

Слід також зазначити, що комбіноване використання методів «м'якої хімії» для синтезу багатокомпонентних оксидів у сучасному виконанні – це потужний арсенал, концентроване спрямування зусиль на одночасне вирішення цілої низки невід'ємно важливих складових завдань (іноді суперечливих) та знаходження ефективних шляхів їхнього фундаментального, технічного та технологічного вирішення. Це дає можливість поєднувати:

- одержання дрібно розмірних складових багатокомпонентних систем;
- здійснення легкої гомогенізація реакційних систем;
- безпосередню взаємодію структурних компонентів у предоставленому реакційному просторі;
- легкість підбору складу й умов реалізації таких процесів;
- проведення перетворень з великими швидкостями (і навіть за ланцюговим механізмом);
- енергетичну низькозатратність технологічних схем таких перетворень, малої енергії активації реагуючих речовин;
- легкість апаратурної їх реалізації простими засобами;
- вплив техніко-технологічних чинників і способів одержання на варіювання комплексу вихідних цільових властивостей та досконалість будови продуктів синтезу.

Тому набуті новітні знання й технічні можливості піднімають на більш високий рівень досконалість, відтворюваність, прогнозованість характеристик таких синтезованих продуктів та відкривають нові перспективи їхнього практичного застосування.

Наведені методи ґрунтуються на виділенні цільових продуктів з різною дисперсністю частинок нанорозмірів (20 – 60 нм), що не забезпечується керамічною технологією (100 нм і вище), за рахунок різних хімічних реакцій взаємодії між структурними компонентами систем із водних розчинів солей, які

містять катіони різних металів у необхідному співвідношенні. Як приклад, на рис. 1 наведена послідовність новітніх операцій приготування перовскітоподібних оксидних фаз РЗЕ і 3d-елементів каталітичного призначення провідними корейськими компаніями [11]. За таким регламентом відсутність помольних операцій при підготовці вихідної шихти забезпечує високу чистоту кінцевих продуктів.

**Мета роботи.** Метою проведення цієї роботи було дослідження кооперативних процесів взаємодії між структурними компонентами у ході формування перовскітоподібних оксидних фаз рідкісноземельних і перехідних елементів у підготовчих стадіях з використанням нітратів елементів різної електронної структури та знаходження можливих прийомів впливу на рідкофазні і твердофазні системи, основаних на термічній активації реагентів, з метою відтворення їх структурно-чутливих характеристик.

Одержані власні результати та відомості за тематикою дослідження вказують на можливість керування фізичними властивостями РЗЕ-вмісних багатокомпонентних перовскітоподібних фаз варіюванням розміром частинок як за рахунок використання методів формування, так і за рахунок зміни температури й інших технологічних факторів їхнього синтезу.

Таке вивчення уможливує розуміння особливостей і можливостей конкретних регламентів формування структурно-чутливих фізичних властивостей твердих розчинів перовскітоподібних оксидів, перспективних для практичного використання. При цьому, встановлена розмірна залежність найбільш значущих властивостей таких матеріалів дає відповідь, чи необхідно одержувати даний матеріал (клас матеріалів) з нанодисперсною структурою та як змінити його склад, вміст чи спосіб формування для отримання відчутних змін в його структурі, морфології, властивостях.

Найновітніші дані про результати подібних досліджень далеко нерівноцінні, у ряді випадків вони зумовлені великими експериментальними складнощами, часом носять суперечливий характер і не дають повного уявлення про комплексують здатність рідкісноземельних елементів у подібних об'єктах. Однозначній інтерпретації перебігу вище вказаних процесів часто заважає також інконгруентний характер розчинності (плавлення) утворюваних проміжних фаз, одночасне співіснування декількох метастабільних форм продуктів термолізу; утворення гетеро-фаз, залежність їхньої форми існування від передісторії самого процесу (можливий аморфний чи погано закристалізований стан прекурсорів [10]), складність процесів, протікаючих на границях зерен у полікристалічних системах, які визначаються особливостями хімічної взаємодії компонентів систем, нерівноважністю протікання перетворень та наявністю лімітуючих їх стадій та іншими існуючими чинниками. Тому наявні відомості щодо стану і можливих напрямків удосконалення технологій створення оксидних РЗЕ-вмісних поліфункціональних матеріалів, існуючі вимоги до

їхньої стабільності й відтворюваності властивостей ініціювали проведення нашого дослідження.

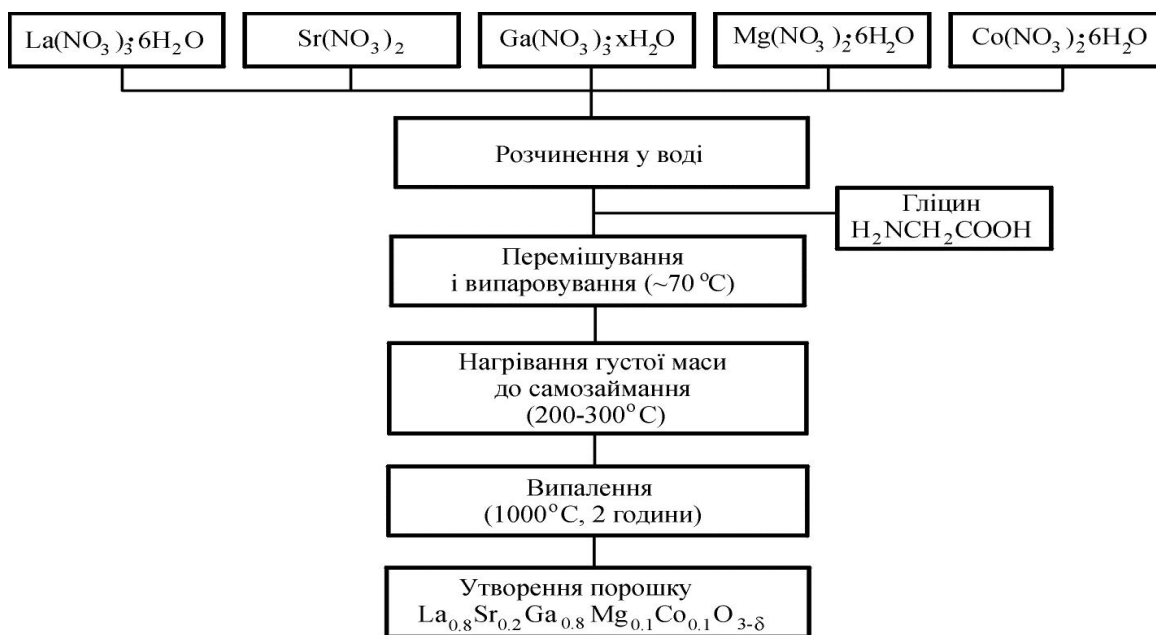


Рис. 1 – Послідовність операцій формування перовскітоподібних оксидних фаз  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  гліцин-нітратним методом

**Методика проведення експерименту.** У роботі для оцінки можливості керування вказаними процесами й одержання матеріалів із заданими властивостями у якості модельних вивчені системи  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (Me – Mg, Ca, Sr, Ba; Ln – Nd) (див. табл. 1, 2, рис. 2, 3), компоненти яких задають технічні характеристики продукту синтезу або модифікують його фізичні властивості. Вибір для дослідження нітрату неодиму (як представника рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи) обумовлений існуючими статистичними даними про найбільшу вірогідність зміни складу чи структури сполук, утворюваних неодимом, при переході по природному ряду від лантану до лютецію. Вибір значень температурних перерізів 25, 50, 65°C для вивчення ізотерм розчинності систем обумовлений нестійкістю гексагідрата нітрату неодиму і початком плавлення його у кристалізаційній воді при 68°C, вище якої він перебуває у рідкому сильно в'язкому метастабільному стані.

Для з'ясування характеру хімічної взаємодії і фазових рівноваг у водно-солевих системах досліджуваних нітратів (прекурсорів багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів) у повних концентраційних співвідношеннях в температурному діапазоні існування розчинів використаний метод добавок, описаний в [12, 13] і оснований на дослідженні розчинності як однієї з властивостей найбільш „чутливих“ до виявлення фазових перетворень у системах, що є одночасно параметром їхнього стану, і до того ж простими доступними нині експериментальними методами. Метод дозволяє знайти межі саморозвитку, до яких прямує у конкретних умовах в рівноважному стані ізольована система заданого складу. З метою підвищення достовірності одержуваних даних

використане одночасне комплексне дослідження розчинності компонентів систем, густини і відносного показника заломлення світла їхніх розчинів. Виявлена добра узгодженість одержаних результатів. Рівновага фаз досягалася протягом 1-2 діб. У якості вихідних солей використовували гідратовані і безводні нітрати вказаних елементів марки «ч.д.а.».

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз, «залишків» проводили на вміст іонів  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Вміст  $\text{Ln}^{3+}$  визначали трилонометрично;  $\text{Mg}^{2+}$  – об'ємним методом;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  – комплексонометричним титруванням замісника у фільтраті, звільненого від  $\text{Ln}^{3+}$  аміачним буфером. Одержані експериментальні дані з вивчених систем для окремих іонів перераховувались на сольовий вміст, узагальнювались, зводились у таблиці 1, 2 і згідно з принципом відповідності наносились на політермічні діаграми розчинності систем (рис. 2, 3). Графічне відображення складу твердих фаз, що утворюються в системах, проводили за Скрейнемакерсом [12, 13]. Хімічний аналіз виділених в монокристалічному вигляді подвійних нітратів підтверджує співвідношення між масами елементів у наведених вище формулах. Їхню індивідуальність підтверджували також кристалооптичним, рентгенофазовим, термографічним, ІЧ-спектрометричним та іншими методами аналізу.

**Результати експерименту та їхнє обговорення.** У системах з використанням комплексу фізико-хімічних методів встановлено закономірності комплексоутворення лантанодів; кількість, склад, характер розчинності, температурні та концентраційні межі кристалізації фаз; побудовано політермічні діаграми розчинності (як приклад, див. рис. 2, 3).

Дані про характер взаємодії структурних компонентів у системах нітратів елементів церієвої

підгрупи і Mg, Ca, Sr, Ba свідчать про те, що лише у розчинні  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в інших – нові магнезійних системах в температурному інтервалі тверді фази не утворюються (системи евтонічного існування розчинів утворюються конгруентно типу)

Таблиця 1 – Данні з вивчення фазових рівноваг у системі  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 25 – 65°C

t, °C	Точки складу	Насичений розчин				Склад «залишку», мас. %		Тверді фази*
		Склад, мас. %		Властивості		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d x 10 <sup>3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	n			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
25	1 A <sub>1</sub>	41,69	0,00	1,389	1,4100	57,61	0,00	A
	2					56,60	0,89	Te ж
	3					49,50	9,26	A+B
	4 } B <sub>1</sub>	41,16	1,21	1,394	1,4104	40,93	23,74	Te ж
	5 }					31,27	39,05	B
	6	34,99	8,87	1,192	1,4073	30,02	40,86	Te ж
	7	24,83	23,55	1,469	1,4166	31,06	41,74	« - »
	8	16,26	35,81	1,698	1,4342	29,37	41,00	« - »
	9	7,44	48,33	1,739	1,4417	27,97	42,49	« - »
	10					27,8	42,81	« - »
	11 } C <sub>1</sub>	4,18	55,29	1,982	1,4532	7,81	66,30	B+B
	12 }					1,17	72,02	B
	13 D <sub>1</sub>	0,00	58,49	1,887	1,4551	0,00	75,25	B
50	1 A <sub>2</sub>	45,35	0,00	1,383	1,4129	57,80	0,00	A
	2					56,62	0,00	Te ж
	3					53,84	6,95	A+B
	4 } B <sub>2</sub>	43,64	1,96	1,467	1,4144	44,10	18,78	Te ж
	5 }					37,32	27,83	« - »
	6	38,75	5,42	1,417	1,4112	30,61	39,61	B
	7	30,88	16,06	1,460	1,4141	29,86	40,09	Te ж
	8	21,70	32,39	1,561	1,4253	28,18	41,03	« - »
	9	13,68	43,35	1,718	1,4382	27,16	42,67	« - »
	10	8,67	51,20	1,727	1,4472	26,62	44,23	« - »
	11					26,23	45,14	« - »
	12 } C <sub>2</sub>	2,73	62,90	1,900	1,4659	17,50	54,83	B+B
	13 }					3,93	68,04	Te ж
	14 D <sub>2</sub>	0,00	66,16	1,974	1,4667	0,00	75,28	B
65	1 A <sub>3</sub>	48,52	0,00			57,45	0,00	A
	2					56,39	2,64	A+B
	3 } B <sub>3</sub>	45,94	1,99			48,68	11,48	A+B
	4 }					34,50	32,86	Te ж
	5	40,67	6,63			29,35	39,33	B
	6	24,96	27,58			26,96	41,40	Te ж
	7	11,16	47,11			27,83	42,87	« - »
	8					19,39	54,99	B+B
	9 } C <sub>3</sub>	2,29	68,27			5,19	68,97	Te ж
	10 }					0,84	73,30	« - »
	11 D <sub>3</sub>					0,00	75,26	B

\* A –  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; B –  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; B –  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблиця 2 – Данні з вивчення фазових рівноваг у системі  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 25 – 65 °С

t, °С	Точки складу	Насичений розчин				Склад „залишку”, мас, %		Тверді фази*	
		Склад, мас, %		Властивості		Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
		Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d x 10 <sup>3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	n				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
25	1 A <sub>1</sub>	44.6	0.00	1.539	1.4068	99.87	0.00	А	
	2	41.66	5.12	1.541	1.4084	99.32	0.00	“-”	
	3	30.71	17.66	1.547	1.4129	97.56	0.79	“-”	
	4	20.86	29.99	1.550	1.4164	95.87	1.52	“-”	
	5	12.58	41.84	1.569	1.4299	95.60	1.69	“-”	
	6					95.72 52.50 19.05	2.80 34.84 59.51 70.62	“-”	
	7 } B <sub>1</sub>	5.94	56.97	1.873	1.4548			A+B	
	8 } 9 }							“-” “-”	
		10 C <sub>1</sub>	0.00	58.49	1.887	1.4551	0.00	75.25	Б
	50	1 A <sub>2</sub>	48.03	0.00	1.487	1.4055	99.91	0.00	А
2		39.75	10.75	1.544	1.4079	99.23	0.57	“-”	
3		29.35	20.28	1.589	1.4184	97.57	1.39	“-”	
4		14.38	43.08	1.623	1.4298	96.45	1.87	“-”	
5 } B <sub>2</sub>						94.90 13.73 7.26	3.40 64.75 9.76	“-”	
6 }		3.88	65.34	1.850	1.4691			“-”	
7 }								“-”	
		8 C <sub>2</sub>	0.00	66.16	1.974	1.4667	0.00	75.28	Б
65	1 A <sub>3</sub>	48,60	0,00			99,92	0,00	А	
	2	33,85	13,40			98,23	0,69	“-”	
	3	25,84	23,91			98,11	0,85	“-”	
	4	10,93	40,17			97,50	1,38	“-”	
	5	4,97	53,11			95,85	1,69	“-”	
	6	2,35	61,72			95,30	2,18	“-”	
	7 } B <sub>3</sub>					94,89 10,39 3,64	2,23 67,78 72,88	“-”	
	8 }	2,52	68,39					A+B	
	9 }							“-”	
		10 C <sub>3</sub>	0,00	71,58			0,00	72,26	Б

\* А – Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Б – Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

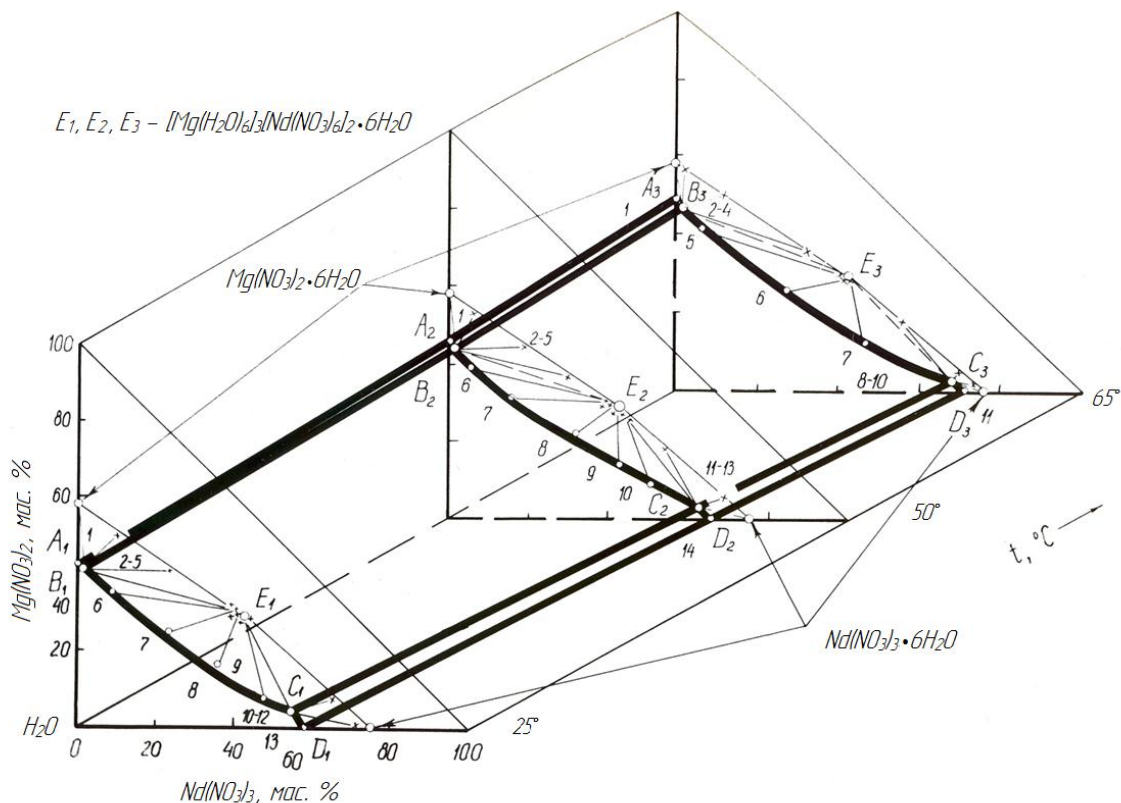


Рис. 2 – Політерма розчинності системи  $Mg(NO_3)_2 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$  при 25 – 65°C

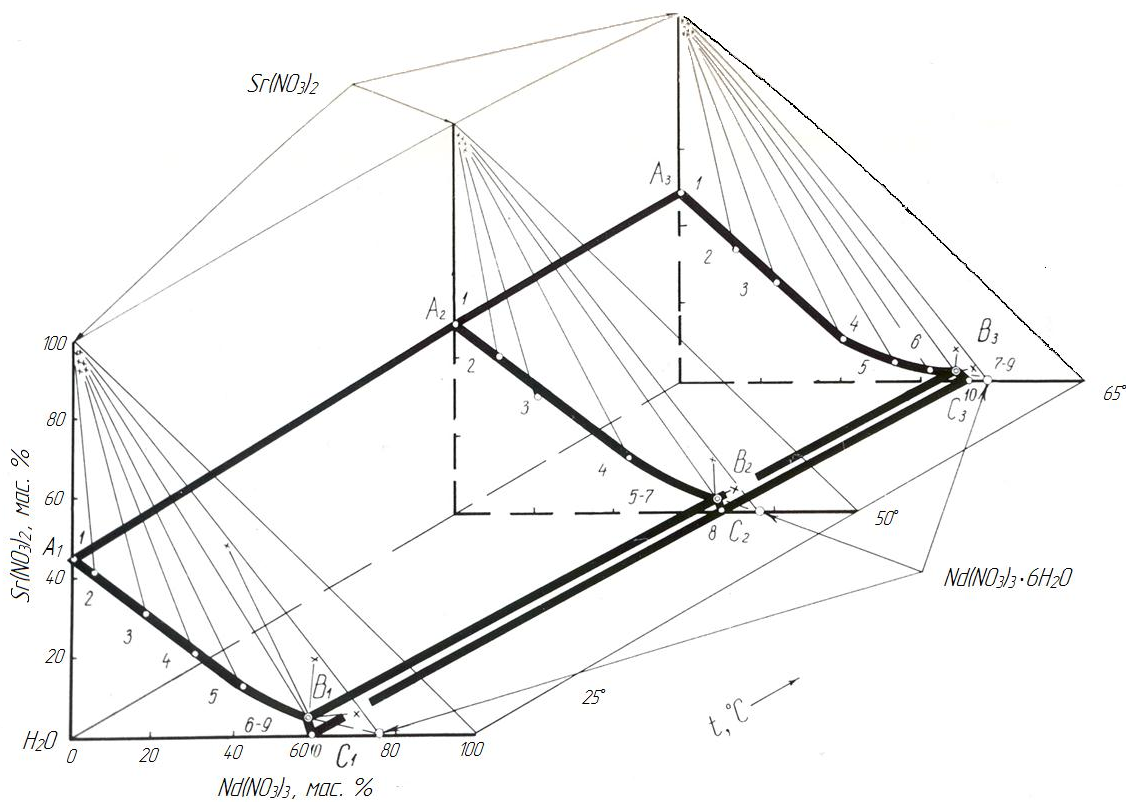


Рис. 3 – Політерма розчинності системи  $Sr(NO_3)_2 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$  при 25 – 65°C

Кальцієву систему в інтервалі температур 50 – 65 °С у повних концентраційних співвідношеннях солей вивчити не вдалося внаслідок перебування досліджуваних сумішей не у кристалічному, а в клеєподібному стані.

Для систем стронцію, барію характерна близькість складів евтонічних і фігуративних точок розчинності гексагідрату нітрату неодиму. З підвищенням температури склад їхніх нон варіантних точок міняється мало. При цьому спостерігається висолоюча дія нітрату неодиму по відношенню до нітратів стронцію і барію.

У потрійних РЗЕ-вмісних системах нітратних попередників, що є невід'ємними складовими більш складних багатокомпонентних систем обмінні хімічні перетворення починаються вже в рідкій фазі, з моменту розчинення компонентів у воді – сильнополярному розчиннику. Механізм утворення координаційних сполук можна пояснити з позицій конкуруючих процесів заміщення молекул води у найближчому оточенні  $\text{Ln}^{3+}$  на  $\text{NO}_3^-$ -групи, розупорядкування структури розчинів введенням двох зарядних катіонів  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , впливу температурного фактору. Ступінь повноти заміщення залежить від природи  $\text{Ln}^{3+}$ , присутніх катіонів  $\text{Me}^{2+}$ , властивостей електроннодонорних атомів кисню та просторової будови лігандів, концентрації електролітів і температури. Спостерігаються відмінності у комплексоутворюючій здібності елементів церієвої й ітрієвої підгруп, ітрію. Усі виявлені магнієві комплексні нітрати лантанодів церієвої підгрупи синтезовані в монокристалічному виді (розміром 4-30 мм), вивчено їхні оптимальні умови одержання і форми росту. Досліджено їхню атомно-кристалічну будову, форми координаційних полієдрів, типи координації лігандів, низку властивостей. Кристали таких сполук побудовані з іонів двох типів  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  і  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ , зв'язаних Н-зв'язками молекул води, що входять до складу комплексів, і «вільних».

### Висновки.

1. Результати дослідження свідчать, що процеси одержання оксидних РЗЕ-вмісних конструкційних і функціональних матеріалів різного призначення із використанням нітратів елементів різної електронної структури хімічним змішуванням вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази послідовним чи сумісним осадженням з наступним термообробленням відбуваються стадійно, через утворення низки проміжних фаз. Їхній склад, вміст і поведінка в кожному конкретному випадку потребують попередніх системних емпіричних знань про їхню сумісну поведінку в повних концентраційних співвідношеннях у заданому температурному інтервалі.
2. Виявлено відмінності в поведінці структурних компонентів у системах лантанодів церієвої й ітрієвої підгруп, у їхньому характері взаємодії, стадійності, особливостях і закономірностях перебігу.
3. Одержані нові знання становлять основу для:

- пошуку способів збільшення активності Ln-форм;
- з'ясування природи послідовних термічних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних багатокомпонентних системах різних агрегатних станів у ході їхнього термооброблення; умов утворення й існування, властивостей проміжних фаз; впливаючих факторів; можливих способів керування одержання цільового продукту;
- у разі створення сучасних досконалих низькозатратних технологій синтезу функціональних матеріалів різного призначення із відтворювальними властивостями

### Список літератури

1. Мазуренко Е.А. Координационные соединения металлов – прекурсоры функциональных материалов / Е.А. Мазуренко, А.И. Герасемчук, Е.К. Трунова и др. // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70. – № 7. – С. 32 – 37.
2. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / О.Г. Дрочко, Д.О. Стороженко, Н.В. Буякіна та ін. // 36. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ імені А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2010. – № 110. – С. 58 – 63.
3. Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопропускаемых диэлектриков / А.Г. Белоус // Теорет. и эксперим. химия. – 1998. – Т. 34. – № 6 – С. 3 – 21.
4. Пашин С.Ф. Влияние катионного замещения в твердых растворах  $\text{YBa}_2\text{-xSr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  на температуру сверхпроводимости / С.Ф. Пашин, Е.В. Антипов, Л.М. Ковба // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1990. – Т. 3. – №10. – С. 2386 – 2389.
5. Пашин С.Ф. Влияние катионного замещения в твердых растворах  $\text{YBa}_2\text{-xSr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  на температуру сверхпроводимости / С.Ф. Пашин, Е.В. Антипов, Л.М. Ковба // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1990. – Т. 3. – №10. – С. 2386 – 2389.
6. Тимов Ю.О. Умови ізовалянтного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій структурі  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  / Ю.О. Тимов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72. – № 7. – С. 3 – 6.
7. Синтез, структура и свойства системы твердых растворов  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Na}_x\text{MnO}_3$  / Д.А. Дурилин, О.З. Янчевский, А.И. Товстолыткин и др. // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70. – № 9. – С. 34 – 37.
8. Солопан С.О. Золь-гель синтез плівок системи  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  та їх властивості / С.О. Солопан, О.І. В'яюнов, А.Г. Білоус // Укр. хим. журн. – 2010. – Т. 76. – № 5. – С. 17 – 20.
9. Влияние способа получения на фазовые превращения, структуру и магниторезистивные свойства манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3 \pm y}$  / А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, О.И. Вьюнов и др. // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71. – № 5. – С. 17 – 23.
10. Кудренко Е.О. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолитиза растворителя / Е.О. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 924 – 930.
11. Preparation and characterization of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte using glycine-nitrate process / К.-М. Ok, К.-Л. Kim, Т.-В. Kim, Д.-Н. Kim, et al. // Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology. – 2013. – Vol. 23. – No. 1. – P. 37 – 43.
12. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
13. Горощенко Я. Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / Я.Г. Горощенко. – К.: Наукова думка, 1978. – 490 с.

### References (transliterated)

1. Mazurenko E.A., Herasemchuk A.Y., Trunova E.K. Koordynatsyonnye soedyneniya metallov – prekursori funktsional'nykh materialov [Coordination compounds of metals – the precursors of the functional materials]. *Ukr. khym. zhurn.* 2004, vol. 70, no. 7, pp. 32–37.

2. Dryuchko A.G., Storozhenko D.O., Bunyakina N.V., Ivanitckaia I.O. Fizyko-khimichni aspekty vykorystannya RZE-vmisnykh nitratnykh system pry syntezi konstruktivnoyi i funktsional'noyi keramiki [Physical and chemical aspects of REE-containing nitrate systems in the synthesis of structural and functional ceramics]. *Zb. naukovykh prats VAT «UkrNDIV imeni A.S. Berezhnogo»* [Bulletin of the scientific works of JSC "UkrNDIV named A.S. Berezhnogo."]. Kharkov, "Karavella" Publ., 2010, no. 110, pp. 58–63.
3. Belous A.H. Slozhnye oksydy metallov dlya sverkhvysokochastotnykh y vysokopronytsaemykh dyelektrykov [Complex oxides of metals for the ultra-high frequency and highly permeable dielectrics]. *Teoret. y eksperymental'na khymiya*. 1998, vol. 34, no. 6, pp. 3–21.
4. Pashyn S.F., Antypov E.V., Kovba L.M. Vlyyanye kationnoho zameshchennya v tverdykh rastvorakh  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$  na temperaturu sverkhprovodymosti [Influence of cation substitution in the solid solutions  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$  by the temperature of the superconductivity]. *Sverkhprovodymost': fizyka, khymiya, tekhnika*. 1990, vol. 3, no. 10, pp. 2386–2389.
5. Belous A.H. Nekotorye tendentsyy razvytyya funktsional'nykh materialov na osnovе slozhnykh oksydnnykh system [Some trends of development of functional materials on the basis of the complex oxide systems]. *Ukr. khym. zhurn.* 2009, vol. 75, no. 7, pp. 3–14.
6. Titov Yu.O., Slobodyanyk M.S., Chumak V.V. Umovy izovalentnoho zamishchennya atomiv RZE v piyatysharovi strukturi  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  [Terms of isovalent substitution of atoms of REE in the five layers structure  $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ]. *Ukr. khym. zhurn.* 2006, vol. 72, no. 7, pp. 3–6.7. Durylyn D.A., Yanchevskyy O.Z., Tovstolytkyn A.Y. Syntez, struktura y svoystva systemy tverdykh rastvorov  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Na_xMnO_3$  [Synthesis, structure and the property of the system of the solid solutions  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Na_xMnO_3$ ]. *Ukr. khym. zhurn.* 2004, vol. 70, no. 9, pp. 34–37.
7. Solopan S.O., V'yunov O.I., Bilous A.H. Zol'-hel' syntez plivok systemy  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  ta yikh vlastyvoli [Sol-gel synthesis system, films  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  and their properties]. *Ukr. khym. zhurn.* 2010, vol. 76, no. 5, pp. 17–20.
8. Belous A.H., E.V. Pashkova E.V., V'yunov O.Y. Vlyyanye sposoba poluchennya na fazovye prevrashchennya, strukturu y mahnytoresyystyvnye svoystva manhanytov  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3 \pm y}$  [Influence of the method of obtaining to the phase transformations, the structure and the magnetoresistive properties of the manganites  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3 \pm y}$ ]. *Ukr. khym. zhurn.* 2005, vol. 71, no. 5, pp. 17–23.
9. Kudrenko E.O., Shmyt'ko Y.M., Strukova H.K. Struktura prekursorov slozhnykh oksydov RZЭ, poluchennykh metodom termolyza rastvoriv [Structure of the precursors of the complex oxides rare-earth elements, obtained by the method of the thermolysis of the solvent]. *Fizyka tverdogo tela*. 2008, vol. 50, no. 5, pp. 924–930.
10. Ok K.-M., Kim K.-L., Kim T.-W., Kim D.-H. Preparation and characterization of  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$  electrolyte using glycine-nitrate process. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*. 2013, vol. 23, no. 1, pp. 37–43.
11. Anosov V.Ya., Ozerova M.Y., Fyalkov Yu.Ya. Osnovy fizyko-khymicheskoho analiza [Basis of the physical chemistry analysis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 503 p
12. Horoshchenko Ya. H. Fizyko-khymicheskyy analiz homohennykh y heterohennykh system [Physical chemistry analysis of the homogeneous and heterogeneous systems]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1978. 490 p.

Надійшла (received) 24.05.2016

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Особливості перетворень в рзе-вмісних системах нітратних прекурсорів у підготовчих процесах формування перовскітоподібних оксидних матеріалів / О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна, Б.О. Коробко, І.О. Іваницька, А.М. Пашченко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 63-71. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Особенности преобразований в РЗЭ-содержащих системах нитратных прекурсорov в подготовительных процессах формирования перовскитоподобных оксидных материалов / А.Г. Дрючко, Д.А. Стороженко, Н.В. Бунякіна, Б.О. Коробко, И.А. Іваницька, А.Н. Пашченко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 63-71. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Peculiarities of transformation ree-containing systems of nitrate precursors in the preparatory process of formation perovskite-like of oxide materials / A.G. Driuchko, D.O. Storozhenko, N.V. Buniakina, B. O. Korobko, I.O. Ivanitckaia, A.M. Pashchenko // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.63-71. – Bibliogr.: 13. – ISSN 2079-0821.**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Дрючко Олександр Григорович** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Дрючко Олександр Григоревич** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Dryuchko Alexander Grigorevich** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Associate Professor of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Стороженко Дмитро Олексійович** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, завідувач кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;



**Стороженко Дмитро Олексійович** – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, заведующий кафедрой химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Storozhenko Dmitry Alekseevich** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Head of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Бунякіна Наталія Володимирівна** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Бунякина Наталья Владимировна** – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, доцент кафедры химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Bunyakina Natalia Vladimirovna** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Associate Professor of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Коробко Богдан Олегович** – кандидат технічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, перший проректор – проректор із науково-педагогічної роботи, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Коробко Богдан Олегович** – кандидат технических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, первый проректор – проректор с научно-педагогической работы, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Korobko Bogdan Olegovich** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, First Vice-Rector – Vice-Rector on scientific and pedagogical work, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Іваницька Ірина Олександрівна** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, декан гуманітарного факультету, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Иваницкая Ирина Александровна** – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, декан гуманитарного факультета, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Ivanitskaia Iryna Oleksandrivna** – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Dean of the Faculty of Humanities, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@mail.ru;

**Пащенко Андрій Миколайович** – кандидат технічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри будівельної та теоретичної механіки, тел. (095) 773-02-95; e-mail: pan\_docent@mail.ru.

**Пащенко Андрей Николаевич** – кандидат технических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, доцент кафедры строительной и теоретической механики, тел. (095) 773-02-95; e-mail: pan\_docent@mail.ru.

**Pashchenko Andrey Nikolaevich** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Associate Professor of the Department of Structural and Theoretical Mechanics tel. (095) 773-02-95; e-mail: pan\_docent@mail.ru.