

**О. Г. ДРЮЧКО, Д. О. СТОРОЖЕНКО, Н. В. БУНЯКИНА, І. О. ІВАНИЦЬКА, В. О. ХАНЮКОВ,  
К. О. КИТАЙГОРА**

### **УМОВИ УТВОРЕННЯ І ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЛІТІЄВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ НІТРАТІВ ЛАНТАНОЇДІВ $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Nd)**

Проведено синтез монокристалічних зразків і комплексне фізико-хімічне охарактеризування представників літєвих координаційних нітратів рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи ізоструктурного ряду  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ln – La–Nd). Дослідження проведено з метою одержання достовірних знань про спільну поведінку складових компонентів і особливості перетворень у системах нітратних прекурсорів при формуванні з тепловою активацією (25–1000 °C) багатокомпонентних оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів різного призначення зі структурою перовскіта, граната за сучасними технологіями з відтворюваними досконалими стабільними властивостями. Виявлено, що основу структури цього виду сполук складають рідкісноземельні кисневі поліедри, що тим чи іншим чином зв'язані у просторі. Іони  $\text{Ln}^{3+}$  відіграють домінуючу роль у процесах комплексоутворення, виявляючи високі координаційні числа 12. Індивідуальність Ln-комплексів у координаційних нітратах проявляється: в обмеженому наборі Ln-поліедрів, у схильності іона-комплексоутворювача створювати навколо себе симетрично організовану координаційну сферу; в тому, що комплексам з різним складом і стехіометрією можуть відповідати однакові, хоча значно викривлені координаційні поліедри. Катіони  $\text{Li}^+$  у структуроутворенні лужних рідкісноземельних нітратів можуть здійснювати суттєвий вплив на форму  $\text{Ln}^{3+}$ -поліедрів і на просторову упаковку їх побудови. Одержані дані дають вагомий підставу припустити, що процес розкладання кристалічних лужних рідкісноземельних нітратів у технологічних об'єктах при тепловій активації починається із розриву зв'язків лужний метал–кисисен. Підтвердженням цьому факту є результати досліджень з вивчення поведінки вище приведених сполук в інтервалі 25–1000 °C термографічними засобами. Термограми зразків характеризуються двома, крім вихідного стану, температурними інтервалами стабілізації маси, які відповідають утворенню безводних комплексних нітратів і продуктів їх термолізу при температурах вище 900 °C. Переважаючою фазою кінцевих продуктів є  $\text{LiLnO}_2$ .

**Ключові слова:** рідкісноземельні елементи, літій, нітрати, комплексоутворення, атомно-кристалічна будова, теплові перетворення.

**А. Г. ДРЮЧКО, Д. А. СТОРОЖЕНКО, Н. В. БУНЯКИНА, И. А. ИВАНИЦКАЯ, В. А. ХАНИУКОВ,  
К. О. КИТАЙГОРА**

### **УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИТИЕВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ НИТРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Nd)**

Проведен синтез монокристаллических образцов и дана комплексная физико-химическая характеристика литиевыми координационными нитратами редкоземельных элементов цериевой подгруппы изоструктурного ряда  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ln – La–Nd). Исследование проведено с целью получения достоверных знаний о совместном поведении составляющих компонентов и особенностях превращений в системах нитратных прекурсоров при формировании с тепловой активацией (25–1000 °C) многокомпонентных оксидных РЗЕ-содержащих функциональных материалов различного назначения со структурой перовскита, граната по современным технологиям с воспроизводимыми совершенными свойствами. Вывявлено, что структура соединений этого типа основана на редкоземельных кислородных многогранниках, так или иначе связанных в пространстве. Ионы  $\text{Ln}^{3+}$  играют доминирующую роль в процессе комплексообразования, демонстрируя высокие координационные числа 12. Индивидуальность Ln-комплексов в координационных нитратах проявляется: в ограниченном наборе Ln-полиэдров; в тенденции комплексообразующего иона создавать вокруг себя симметрично организованную координационную сферу; что комплексам с различным составом и стехиометрией могут соответствовать одни и те же, хотя и значительно искаженные координационные полиэдры. Катионы  $\text{Li}^+$  в структурообразовании щелочных редкоземельных нитратов могут оказывать существенное влияние на форму  $\text{Ln}^{3+}$ -полиэдров и на пространственную упаковку их конструкции. Полученные данные дают основание предполагать, что процесс разложения кристаллических щелочных редкоземельных нитратов в технологических объектах в процессе термической активации начинается с разрыва связей щелочных металлов с кислородом. Этот факт подтверждается результатами исследования поведения вышеуказанных соединений в интервале 25–1000 °C термографическими методами. Термограммы образцов характеризуются двумя, помимо исходного состояния, температурными диапазонами стабилизации массы, соответствующими образованию безводных комплексных нитратов и продуктов их термолізу при температурах выше 900 °C. Преимущественная фаза конечных продуктов –  $\text{LiLnO}_2$ .

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, литий, нитраты, комплексообразование, атомно-кристаллическое строение, тепловые превращения

**O. G. DRYUCHKO, D.O. STOROZHENKO, N. V. BUNYAKINA, I. O. IVANYTSKA, V. O. KHANIUKOV,  
K. O. KYTAIHORA**

### **CONDITIONS OF FORMATION AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF LITHIUM COORDINATION NITRATES OF LANTANOIDES $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Nd)**

Single-crystal samples were synthesized and a complex physicochemical characterization of the lithium coordination nitrates of the rare-earth elements of the cerium subgroup of the isostructural series  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ln – La–Nd) was carried out in order to obtain reliable knowledge of the joint behavior of the constituent components and features of transformations in the systems of nitrate precursors during the formation with thermal activation (25–1000 °C) of multicomponent oxide REE-containing functional materials for various purposes with structure perovskite, garnet according to modern technologies with reproducible perfect stable properties. It has been revealed that the structure of this type of compounds is based on rare-earth oxygen polyhedra in one way or another connected in space.  $\text{Ln}^{3+}$  ions play a dominant role in the complexation process, showing high coordination numbers of 12. The individuality of Ln-complexes in coordination nitrates is manifested: in a limited set of Ln-polyhedra; in the tendency of the complexing ion to create around itself a symmetrically organized coordination sphere; that the complexes with different composition and stoichiometry may correspond to the same, although significantly distorted coordination polyhedra.  $\text{Li}^+$  cations in the structure formation of alkaline rare-earth nitrates can have a significant effect on the shape of  $\text{Ln}^{3+}$ -polyhedra and on the spatial packing of their construction. The data obtained give a good reason to assume that the process of decomposition of crystalline alkaline rare-earth nitrates in technological objects during thermal activation begins with the breaking of alkaline metal-oxygen bonds. This fact is confirmed by the results of studies on the behavior of the above compounds in the range of 25–1000 °C by thermographic means. Thermograms of the samples are characterized by two, in addition to the initial state, temperature ranges of mass stabilization, corresponding to the formation of anhydrous complex nitrates and their thermolysis products at temperatures above 900 °C. The predominant phase of the final products is –  $\text{LiLnO}_2$ .

**Keywords:** rare earth elements, lithium, nitrates, complexation, atomic-crystalline structure, thermal transformation.

© О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна, І. О. Іваницька, В. О. Ханюков, К. О. Китайгора, 2019

**Вступ.** У роботі продовжується обговорення й аналіз результатів дослідження особливостей спільної поведінки структурних компонентів у системах прекурсорів нітратів лантаноїдів і лужних металів на підготовчих стадіях у ході формування РЗЕ-вмісних оксидів зі структурою перовскіта, граната з використанням методів «м'якої хімії» і тепловою активацією, розпочатий авторами у попередніх публікаціях [1–4].

Наявні відомості щодо стану й можливих напрямків удосконалення технологій створення таких матеріалів, чинні вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [5–14], прояв високої активності малозакристалізованими частками структурних компонентів, сформованими термолізом розчинника [15], нові відомості щодо реакційної здатності й перетворення шаруватих перовскітоподібних оксидів, стабілізації фотокаталітично- і сенсорноактивної кристалічної модифікації анатаза за рахунок іонів  $\text{NO}_3^-$  [16], допірування  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  [17, 18] при одержанні  $\text{TiO}_2$  із розчинів [19] ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою. Сьогодні з'ясовуються способи управління технічними параметрами цільових продуктів через вибір складу, умов синтезу та способу оброблення.

Підвищена увага до вказаних об'єктів зумовлена особливістю А-дефіцитної кристалічної решітки: наявністю в базових структурах достатньої кількості вакансій, що забезпечують вільну міграцію носіїв заряду й каналів провідності, за якими здійснюється іонне транспортування. Ці особливості структур відкривають широкі можливості модифікування властивостей складних оксидів.

Реалізація вказаних підходів уможливило створення літій-провідних матеріалів з високою провідністю при кімнатній температурі ( $\sigma \sim 10^{-3}$  См/см), твердих електролітних мембран, електродів для літійових акумуляторів, що перезаряджаються, й електрохромних пристроїв, в електрохімічних сенсорах, а також розроблення на їхній основі матеріалів, що характеризуються відносно високими значеннями діелектричної проникності, електричної добротності, термостабільності електрофізичних властивостей у НВЧ діапазоні, для елементів і приладових структур сучасних систем телекомунікації.

Одним із найбільш перспективних класів складних оксидних матеріалів рідкісноземельних елементів і титану є наноструктуровані шаруваті перовскітоподібні сполуки і тверді розчини на їхній основі. Залежно від складу і структури, вони мають широкий спектр фізико-хімічних властивостей. Представлені в даній роботі перовскітоподібні шаруваті титанати належать гомологічному ряду  $(\text{Me}, \text{Ln})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ , де Ln – La–Nd, Me – Li–Cs, n – число наночасток перовскіта (фаз Раддлессена-Поппера; з товщиною одного шару приблизно 0,5 нм).

Аналіз публікацій останніх років засвідчує, що діоксид титану має основне застосування саме у тонкоплівковому виді, у якому найефективніше реалізуються його властивості, необхідні для фотокаталізу, сонячної енергетики, сенсорики, самоочищення покриттів тощо.

І практична реалізація за сучасними технологіями вже запропонованого варіанту композитного фотокаталізатора [20], структура гранул якого представлена трьома шарами: адсорбентом, діоксидом кремнію і фотокаталізатором – діоксидом титану анатазної модифікації, дозволить одночасно вирішити проблемні завдання: 1) ефективного адсорбування одночасно полярних і неполярних молекулярних речовин (наприклад, забруднювачів); 2) виключення впливу електропровідних властивостей сорбенту на рекомбінацію фотогенерованих електрон-діркових пар; 3) забезпечити повне поглинання падаючого світла саме частинками фотокаталізатора, а не адсорбенту; 4) виявлення фотокаталітичної активності під видимим світлом.

Нині завдяки технологічним прийомам реакцій «м'якої хімії» з'явилася можливість створення речовин із різноманітними структурними особливостями, отримання метастабільних сполук шляхом послідовності низькотемпературних топомімічних синтезів. Такі реакції зі зміною будови і морфології частинок протікають при невисоких температурах зі збереженням основних структурних особливостей у перовскітоподібних шаруватих оксидних сполуках. Залежно від природи і стехіометрії катіонів, що входять до їх складу, вони можуть проявляти різноманітні фізичні і хімічні властивості: надпровідність, колосальний магнітоопір, сегнетоелектрику, каталітичну і фотокаталітичну активність, здатність до іонного обміну в розчинах і розплавах, здатність до гідратації міжшарового простору та інші. Тому вивчення особливостей перетворень проміжних попередників – лужних координаційних нітратів РЗЕ, їх реакційної здатності в ході синтезу шаруватих перовскітоподібних оксидних фаз безпосередньо впливає на можливі сфери подальшого застосування останніх.

Для перовскітоподібних сполук до таких процесів сучасні дослідники відносять, зокрема, іонний обмін [21], інтеркаляцію і деінтеркаляцію [22], різні процеси заміщення й конденсації [23], процеси розщеплення [24] і взаємні перетворення однієї структури на іншу [25] (наприклад, перехід із фаз Раддлессена-Поппера у фази Діона-Якобсона; перехід у межах одного типу фаз зі збільшенням або зменшенням числа шарів).

До найбільш поширених реакцій «м'якої хімії» відносяться реакції іонного обміну, у ході яких відбувається заміщення слабкозв'язаних катіонів міжшарового простору, при цьому перовскітні шари є досить стійкими переважно через ковалентні зв'язки метал-оксиген і грають роль каркаса в шаруватій структурі. Це дозволяє проводити реакції заміщення одних міжшарових катіонів на інші, не зачіпаючи при цьому основну структуру шаруватого оксиду. Такі реакції можуть бути використані для отримання широкого спектру нових перовскітоподібних структур.

Так шаруваті оксиди з фазами Діона-Якобсона в розчинах [26] і з фазами Раддлессена-Поппера в розплавах [21, 27] відповідних солей нітратів піддаються реакціям іонного заміщення міжшарових катіонів більшого розміру, таких як  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  і  $\text{K}^+$ , на катіони ме-

шого розміру –  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Синтезувати такі зразки однофазними, використовуючи традиційні високотемпературні твердофазні реакції ( $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), важко, оскільки тривимірні перовскіти, як правило, більш стабільні. Але завдяки низькотемпературним іонообмінним реакціям (близько  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) забезпечується реалізація таких структур.

Авторами роботи [28] було запропоновано дієвий спосіб одержання бездомішкових частинок діоксиду титану із природних руд для виготовлення тонких плівок кислотним вилуговуванням шаруватого оксиду  $\text{NaLaTiO}_4$ .

Для ефективного управління властивостями одержуваних продуктів необхідне глибоке розуміння фізико-хімічних процесів, явищ, що відбуваються в ході їх формування. Їх комплексне дослідження із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів дозволяє удосконалити наші знання про характерні особливості швидкоплинних процесів, стадії еволюції структури й мікроструктури технологічних об'єктів.

**Мета роботи.** Провести синтез монокристалічних зразків і дати комплексну фізико-хімічну характеристику представникам літєвих координаційних нітратів рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи ізоструктурного ряду  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$ ) з метою одержання достовірних знань про сукупну поведінку складових компонентів і особливості перетворень у системах нітратних прекурсорів при формуванні з тепловою активацією ( $25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) багатокомпонентних оксидних РЗЕ-вмісних поліфункціональних матеріалів за сучасними технологіями з відтворюваними досконалими стабільними властивостями.

**Експериментальна частина.** Синтез монокристалічних комплексних сполук  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$ ) здійснювали ізотермічно (при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) методом випаровування розчинника з маточних розчинів в умовах, з'ясованих із даних вивчення фазових діаграм розчинності відповідних потрійних нітратних систем [2]. Як вихідні солі використовували гідратовані нітрати складових елементів марки «ч.д.а.»

Хімічний аналіз зразків проводили на вміст іонів  $\text{Ln}^{3+}$ , азоту. Вміст  $\text{Ln}^{3+}$  визначали трилонометрично; азоту – методом відгонки; іону  $\text{Li}^+$  – розрахунком за різницею, виходячи із загального вмісту нітратів, і частково за сухим залишком.

Індивідуальність сполук підтверджували хімічним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, термографічним аналізом, іншими методами.

Фазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М ( $\text{Cu K}_\alpha$  – випромінювання,  $\text{Ni}$  – фільтр) за методом «порошка». Дифрактограми розшифровували за картою PDF JCPDS. Визначення симетрії, параметрів елементарних комірок і вимірювання інтенсивності дифракційних відбивань від монокристалів проводили на автоматичному рентгеновському монокристалічному дифрактометрі CAD – 4F «Enraf – Nonius» ( $\text{Mo K}_\alpha$  – випромінювання, графітовий монохроматор;  $\omega / 2\theta$  – метод). Усі розрахунки з визначення й уточнення атомних структур викону-

валися з використанням комплексів кристалографічних програм *SHELX*, *XTL-SM*, *AREN*. ІЧ-спектри поглинання синтезованих сполук в області  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$  реєстрували на спектрофотометрі UR-20, використовуючи стандартну методику суспендування у вазеліновому маслі. Термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі Q-1500 D при температурах від  $293\text{ K}$  до  $1273\text{ K}$  у повітряному середовищі зі швидкістю нагрівання  $10\text{ grad / хв}$  та розробленому пристрої для ДТА [4].

#### Результати досліджень.

Дані з вивчення хімічної взаємодії і фазових рівноваг у водно-сольових системах нітратів рідкісноземельних і ІА елементів періодичної системи опубліковані авторами в попередніх випусках Вісника Національного технічного університету «ХПІ» [1–4]. Одержані відомості дозволяють моделювати поведінку структурних компонентів на підготовчих стадіях формування багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів на їх основі з використанням нітратних прекурсорів.

У потрійних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів, які є невід'ємними компонентами більш складних багатокомпонентних систем, обмінні перетворення починаються з моменту розчинення складових у воді. Установлено, що  $\text{Ln}^{3+}$  церієвої підгрупи утворюють координаційні нітрати з  $\text{Me}^+$  усіх лужних металів, ітрієвої підгрупи – тільки з  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Більш докладну інформацію приведено в [2, 4]. Нижче наведено фізико-хімічну характеристику виявлених літєвих сполук, як комплекс особливостей, властивий першому представнику природного ряду лужних металів.

У температурному інтервалі існування розчинів виявлено утворення аніонних координаційних сполук РЗЕ виду  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , де  $\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$ . З'ясовано концентраційні межі кристалізації таких нових фаз, характер їх розчинності (див. табл. 1).

Таблиця 1 – Умови утворення літєвих координаційних нітратів РЗЕ  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  у водних розчинах при  $100\text{ }^\circ\text{C}$

Характер нон варіантних точок відповідних ізотерм розчинності		Склад і вміст нон варіантних точок, мас. %			
		La	Ce	Pr	Nd
Евтонічні точки 1	$\text{LiNO}_3$	27,11	26,84	24,09	24,03
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	53,35	54,35	54,66	54,68
Характер розчинності		конг.	конг.	конг.	конг.
Евтонічні точки 2	$\text{LiNO}_3$	9,92	9,76	8,73	9,68
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	71,03	71,45	72,20	72,51

Усі вони синтезовані в монокристалічному вигляді. Із використанням комплексу фізико-хімічних методів підтверджено їх індивідуальність; проведено вивчення особливостей атомно-кристалічної будови літєвих комплексних нітратів Ln, що кристалізуються в рамках групи  $\text{P}_{2,3}$  [29] (табл. 2), і ряду їх властивос-

тей; з'ясовано рентгено-дифракційні характерні параметри новоутворюваних фаз для можливості їх ідентифікації та виявлення в ході перероблення (див. таблицю 3, рис. 1); характер і закономірності теплових перетворень сполук в температурному діапазоні 25–1000 °С для можливості з'ясування їхньої термостійкості й моделювання поведінки технологічних об'єктів в аналогічних умовах.

Таблиця 2 – Кристалографічні характеристики й можливість прояву властивостей у кристалах представників літєвих координаційних нітратів РЗЕ, виходячи із симетрійних уявлень [29]

Сполуки	Сингонія	Точкова група	Просторова група	Z	Параметри комірки, Å	V, Å <sup>3</sup>	Властивості
Li <sub>3</sub> [La <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	кубіч.	23	P2 <sub>1</sub> 3	4	13,354(2)	2381,4	↑ ↻ ⊕
Li <sub>3</sub> [Nd <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> ]·3H <sub>2</sub> O				4	13,220(1)	2308,4	

Таблиця 3 – Рентгенографічні дані літєвого координаційного нітрату неодиму

Li <sub>3</sub> [Nd <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> ]·3H <sub>2</sub> O					
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
8,36	30	3,90	40	2,135	49
7,64	77	3,56	26	2,111	43
6,68	13	3,32	19	2,013	19
6,00	38	3,22	47	1,979	19
5,75	79	2,978	34	1,944	28
5,42	98	2,772	19	1,931	26
5,26	74	2,617	28	1,855	15
4,76	51	2,545	43	1,778	15
4,64	100	2,385	21	1,726	28
4,35	43	2,328	17	1,708	34
4,19	47	2,305	23	–	–
3,94	51	2,226	19	–	–

Примітка: d, Å – міжплощинні відстані; I/I<sub>0</sub>, % – відносні інтенсивності рефлексів

Через виявлену нестабільність літєвих сполук рентгєнівський дифракційний експеримент для них проводився за низьких температур. Внаслідок невеликого розміру іона літєвої енергія гідратації для нього велика, і він часто буває гідратованим в твердих солях. Для сполук Li<sub>3</sub>[Ln<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>]·3H<sub>2</sub>O (Ln–La, Nd) були надійно локалізовані атоми водню на фоні важких атомів РЗЕ за синтезом різностної електронної густини (використана можливість більш чіткого розмежування ефектів теплових коливань атомів і перерозподілу їх зовнішніх електронів, пов'язаного з утворенням хімічних зв'язків). У сполуках Li<sub>3</sub>[Ln<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>]·3H<sub>2</sub>O атом Li асоціюється з однією молекулою води, тому контакт Li–O<sub>w</sub> є найкоротшим у літєвому тетраедрі. Слід зазначити, що солі калію, рубідію, амонію зі

схожою стехіометрією і спорідненою структурою (див. таблицю 4, [4]) не гідратовані.

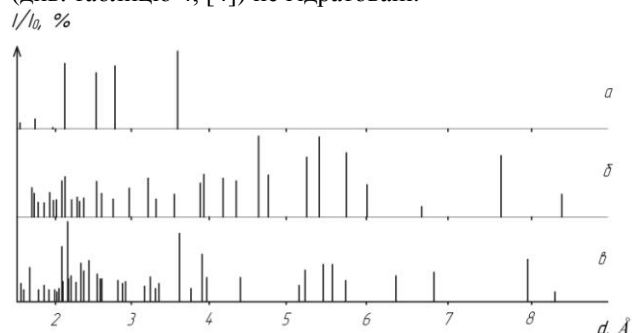


Рисунок 1 – Штрихрентгенограми: а) LiNO<sub>3</sub>; б) Li<sub>3</sub>[Nd<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>]·3H<sub>2</sub>O; в) Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O

У неодимовому представнику ізоструктурного виду літєвих сполук атоми Nd розподілені за двома індивідуальними позиціями на осях третього порядку. Їх координаційні багатогранники трохи спотворені ікосаедри, складені атомами кисню шести бідентатно приєднаних нітратогруп (рис. 2). Ікосаедр навколо Nd<sub>1</sub> і Nd<sub>2</sub> побудовані неоднаково. Різниця полягає в розподілі укорочених ребер. Різницю у будові полієдрів можна пояснити, розглядаючи конкретні NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ліганди. У структурі є три нееквівалентні набори нітратогруп, що характеризуються певними особливостями зв'язків з атомами Nd та Li і наочно відображені на рис. 4.

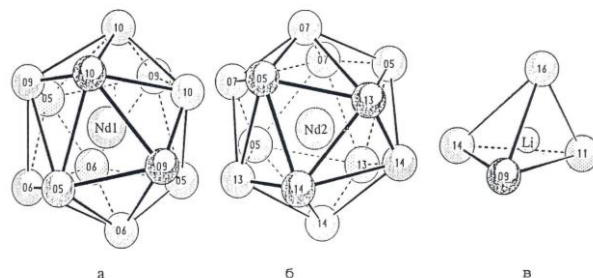


Рисунок 2 – Координаційні полієдри атомів Nd 1 (а), Nd 2 (б) і Li (в) у структурі Li<sub>3</sub>[Nd<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>]·3H<sub>2</sub>O

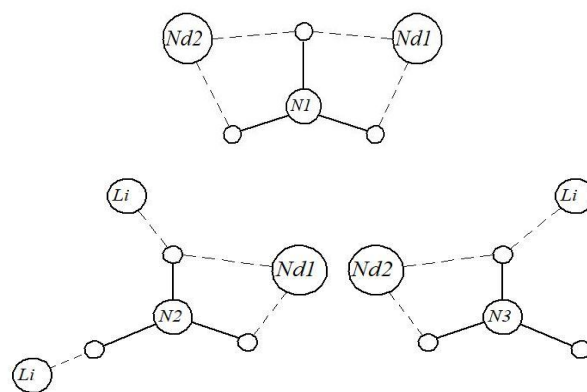


Рисунок 3 – Схематичне зображення 3 нееквівалентних наборів нітрато-груп у структурі Li<sub>3</sub>[Nd<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>]·3H<sub>2</sub>O

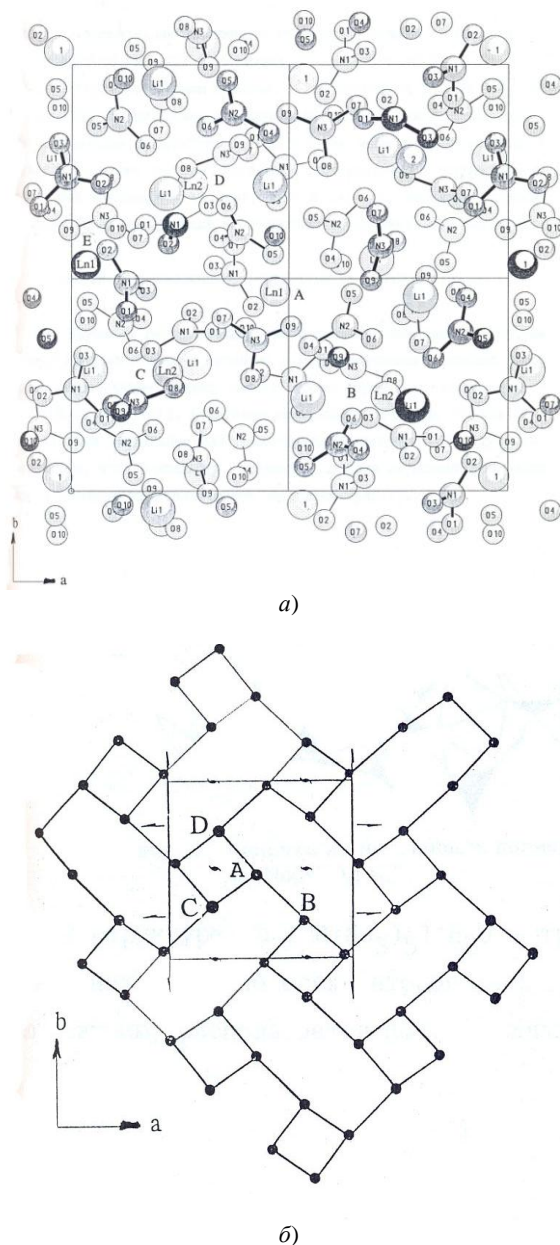


Рисунок 4 – Проекція структури  $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  на площину  $xy$  а) та схематичне її зображення б)

Як і в усіх попередньо виявлених у водно-сольових системах сполуках [4], у тих випадках, коли вода не входить до координаційної сфери Ln- комплексоутворювача й координаційне насичення комплексу відбувається без її участі, нітратогрупа одного з атомів азоту (N1) «обслуговує» два незалежних комплексоутворювача, а її місткові атоми кисню пов'язують комплекси  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  в тривимірний каркас з формулою  $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]_{\infty}$ . На рис. 4 а показано проекцію структури  $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  на площину  $xy$ ; на рис. 4 б для зручності представлено схематичне зображення каркаса структури  $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  у цій же проекції. Літерами А–D на обох рисунках позначено відповідні атоми Nd.

Атоми Li поміщені в більші канали та включають в свою координаційну сферу чотири атоми кисню. Їх координаційні багатогранники – характерні

сплощені тетраедри, кожен із яких утворений атомами кисню води й нітратогруп N2 і N3. Таким чином, в літій-неодимовому нітраті  $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  атом Li, здійснюючи додаткові зв'язки між рідкісноземельними комплексами, сприяє присутності міжмолекулярної води в структурі, а також обумовлює деяке розходження в будові рідкісноземельних ікосаедрів, які, у свою чергу, виконують головну структуроутворювальну функцію в сполуках рідкісноземельних нітратів.

Установлено, якщо в основі структури нітратних сполук лантанодів церієвої підгрупи лежать поляєдрні комплекси, то вода в них або відсутня зовсім, або присутня лише у вигляді кристалізаційної  $\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ln – La–Sm),  $\text{Rb}_5[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ln – Pr–Sm),  $\text{Me}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Me – Li n=3, Me – K, Rb,  $\text{NH}_4^+$  n=0, 1 Ln – La–Sm).

Відомо, що нітратогрупа представляє собою плоский поліаніон з віссю симетрії третього порядку. Коли вона координується іншим атомом, її геометрія може викривлятися. У рідкісноземельних нітратах іон  $\text{Ln}^{3+}$  зазвичай розташовується в одній площині з нітратогрупами [30, 31]. Така конфігурація відповідає мінімальній енергії міжкатіонної взаємодії складників. Указана особливість у системах нітратних попередників за участі  $\text{Ln}^{3+}$  і  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , на думку авторів, є сприятливою передумовою для асоціації компонентів при формуванні з нагріванням складно-оксидних фаз цільових продуктів з шаруватою й ланцюговою упаковкою.

Одержані результати дають вагому підставу припускати, що процес розкладання кристалічних лужних рідкісноземельних нітратів у технологічних об'єктах при тепловій активації починається з розриву зв'язків лужний метал–кисень. Підтвердженням цьому факту є результати досліджень із вивчення поведінки вище приведених сполук в інтервалі 25–1000 °C термографічними засобами.

За допомогою дериватографа й розробленої установки для диференціально-термічного аналізу вивчена термічна стійкість представника ізоструктурного ряду літєвих координаційних нітратів лантанодів церієвої підгрупи –  $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Термограма сполуки (рис. 5) характеризується двома, крім вихідного стану, температурними інтервалами стабілізації маси, які відповідають утворенню безводного подвійного нітрату й продуктів термолізу при температурах вище 900 °C. Вище 347–384 °C відбувається інтенсивне розкладання розплаву з виділенням оксидів азоту, кисню, азоту і безперервна зміна складу досліджуваного зразка. Кінцеві продукти термічного перетворення залежать від складу вихідного координаційного нітрату РЗЕ і природи присутнього лужного металу.

Дериватограма  $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  складається з низки ендотермічних ефектів. Перші три (65, 183, 216 °C) відповідають процесу зневоднення досліджуваного тригідрата. При температурі 65 °C відбувається часткове, а при 183 °C – його повне інконгруентне плавлення в кристалізаційній воді. Наступні термічні перетворення, включаючи завершення виділення азоту, відбуваються в розплаві. На кривій ТГ при 274–347 °C спостерігається інтервал стабілізації

маси, якому відповідає склад розплаву безводного літєвого координаційного нітрату Nd. Це підтверджується хімічним аналізом. Такий характер поведінки системи пояснюється накладанням теплових ефектів дегідратації і плавлення  $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$  через близькість їх значень температури та інерційності процесу обезводнення. Зниження маси продуктів розпаду вище  $809^\circ\text{C}$  відповідає утворенню  $\text{LiNdO}_2$ , невеликої кількості  $\text{Li}_2\text{O}$  і домішки  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , що підтверджується рентгенографічно (табл. 4) і узгоджується з даними роботи [32]. Кристали діоксонеодимату літію мають структурний тип  $\alpha\text{-LiEuO}_2$ , моноклінної сингонії, просторової групи  $\text{P2}_1/\text{c}$ ; параметри комірки, Å:  $a = 5,77$ ,  $b = 6,09$ ,  $c = 5,72$   $\beta = 103^\circ 07$ ;  $V = 200,7 \text{ \AA}^3$ .

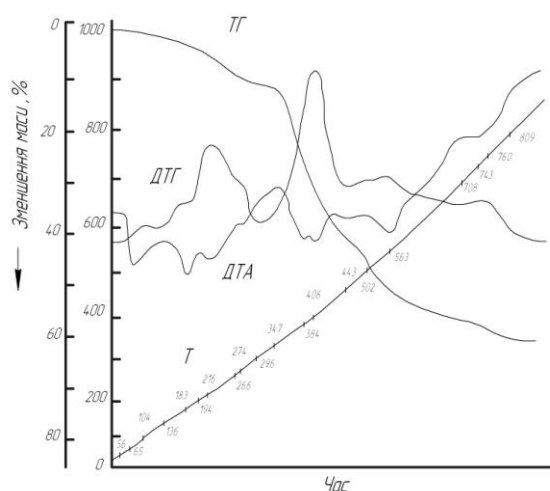


Рис. 5 – Дериватограма  $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  
T – температурна крива; ДТА – диференціальна температурна крива; ТГ – термогравіметрична крива; ДТГ – диференціальна термогравіметрична крива

Таблиця 4 – Дані рентгенофазового аналізу продуктів розкладання літєвого координаційного нітрату неодиму при  $960^\circ\text{C}$

$\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$					
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
5,60	17	2,520	95	1,762	8
4,11	44	2,296	14	1,743	19
3,61	90	2,221	14	1,710	15
3,31	12	2,060	26	1,669	26
3,07	100	2,051	28	1,642	15
3,03	19	2,045	31	1,638	14
2,994	11	2,039	31	1,631	9
2,899	42	1,907	50	1,612	19
2,806	29	1,871	16	1,606	37
2,782	36	1,837	25	1,596	19
2,750	26	1,786	20	1,519	16
2,669	46	1,774	27	1,503	15

Примітка: d, Å – міжплощинні відстані; I/I<sub>0</sub>, % – відносні інтенсивності рефлексів.

Отримані емпіричні дані про атомно-кристалічну структуру, властивості, характер і стабільність теплових перетворень літєвих координаційних нітратів лантановідів відіграють важливу роль в оптимізації розробок технологій виготовлення нових багатофункціональних РЗЕ-вмісних матеріалів, які сприяють інноваційній діяльності в різних галузях; слугують для пояс-

нення та прогнозування властивостей проміжних фаз і мають як самостійну наукову, так і прикладну цінність.

Особливе значення одержана система знань набуває при формуванні наноструктурованих шаруватих перовскітоподібних сполук лантановідів і перехідних елементів, твердих розчинів на їх основі, (наприклад титану, описаних в роботах [7, 14, 21, 27] інших), з метою з'ясування взаємозв'язку між способом приготування, варіативністю методу активації систем, методологією виготовлення і фазовим складом, параметрами решіток, величиною питомої поверхні, морфологією складових частинок, каталітичною активністю зразків в фотоіндукованих реакціях розкладання води для цілей отримання водню (як альтернативного виду палива), розкладання токсичних органічних речовин, неповного окиснення вуглеводів; при отриманні інших перовскітоподібних фаз шляхом реакцій іонного обміну, що може суттєво спростувати процедури синтезу цільових продуктів.

**Висновки.** Одержані нові відомості про особливості атомно-кристалічної будови представників літєвих комплексних нітратів рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи ізоструктурного ряду  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ln – La–Nd), знання про механізми, кінетику їх теплових перетворень в температурному діапазоні  $25\text{--}1000^\circ\text{C}$  дозволяють розробляти методологію синтезу, знаходити прийоми впливу на процеси формування нанорозмірних багатокомпонентних оксидних матеріалів зі структурою перовскіта, граната у вигляді порошків, тонких плівок, об'ємної кераміки, компонентів композиційних матеріалів на основі перехідних елементів з використанням літій- і РЗЕ-вмісних нітратних прекурсорів, що дозволяють в залежності від складу координаційної і зовнішньої сфери прекурсорів, стану й умов їх перебування, застосованих способів активації регулювати властивості, реакційну здатність, дисперсність, морфологію і мікроструктуру як проміжних так і кінцевих продуктів синтезу.

#### Список літератури

1. Стороженко Д. О. Хімічна взаємодія й фазоутворення у сульфатах, нітратних, хлоридних водно-солевих системах неодиму і лужних металів / Д. О. Стороженко, О. Г. Дрючко, Н. В. Бунякіна Н.В., І. О. Іваницька // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – С. 121–126.
2. Дрючко О. Г. Хімічна взаємодія і фазоутворення у нітратних водно-солевих системах рідкісноземельних елементів і літію / О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна І. О. Іваницька // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 52 (1094). – С. 29–35.
3. Дрючко О. Г. Хімічні перетворення і властивості проміжних фаз у багатокомпонентних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у ході оброблення з тепловою активацією / О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна І. О. Іваницька // Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2017. – № 48 (1269). – С. 34–46.
4. Дрючко О. Г. Фізико-хімічне охарактеризування координаційних нітратів РЗЕ і лужних металів – прекурсорів оксидних поліфункціональних матеріалів / О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна та ін. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2018. – № 39 (1315). – С. 3–13.
5. 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.

- 6 Белоус А. Г. Некоторые тенденции развития функциональных материалов на основе сложных оксидных систем. / А. Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 3–14.
- 7 Zhang, Q. A facile method for the synthesis of the  $\text{Li}_0,3\text{La}_0,57\text{Ti}_0,3\text{O}_3$  solid state electrolyte / Q. Zhang, N. Schmidt, J. Lan et al. // Chem. Comm. – 2014. – vol. 50. – P. 5593–5596.
- 8 Гавриленко, О. М. Кристаллохімічні особливості та властивості  $\text{Li}^+$ ,  $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміснених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіту / О. М. Гавриленко, О. В. Пашкова, А. Г. Білоус // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 73–77.
- 9 Фортальнова, Е. А. Литийпроводящие оксиды: синтез, структура, электропроводящие свойства / Е. А. Фортальнова, О. Н. Гавриленко, А. Г. Белоус и др. // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 43–51.
- 10 Гавриленко, О. М. Літій-провідні матеріали на основі ніобатів і танталатів лантану: синтез, структура, властивості / О. М. Гавриленко // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 9. – С. 31–34.
- 11 Chu W-F. Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise / W-F. Chu, V. Thangadural, W. Weppner // Ionics. – 2006. – no. 12. – P. 1–6.
- 12 Ramzy, A., Thangadural, V. Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like Solid Electrolytes / A. Ramzy, V. Thangadural // A. Chem. Soc. – 2010. – vol. 2, no. 2. – P. 385–390.
- 13 Белоус, А. Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысококачественных и высокопропускаемых диэлектриков / А. Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 3–21.
- 14 Jena, H., Govindan Kutty, K.V. Studies on the ionic transport and structural investigations of  $\text{La}_0,5\text{Li}_0,5\text{Ti}_0,5\text{O}_3$  perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site / H. Jena, K.V. Govindan Kutty // J. Mater. Sci. – 2005. – vol. 40. – P. 4737–4748.
- 15 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.
- 16 Lagaly, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds / G. Lagaly // Solid State Ionics. – 1986. – V. 22. – p. 43.
- 17 Machida, M. Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates,  $\text{MLnTa}_2\text{O}_7$  (M = Cs, Rb, Na, and H; Ln = La, Pr, Nd, and Sm) / M. Machida, K. Miyazaki, S. Matsushima et al. // J. Mater. Chem. – 2003. – vol. 13, no. 6. – p. 1433.
- 18 Silyukov, O. Thermogravimetry study of ion exchange and hydration in layered oxide materials / O. Silyukov, M. Chislov, A. Burovikhina et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2012. – vol. 110, no. 1. – P. 187–192.
- 19 Gopalakrishnan, J. Transformations of Ruddlesden-Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions / J. Gopalakrishnan, T. Sivakumar, K. Ramesha et al. // Chem. Phys. – 2000. – no. 9. – P. 6237–6241.
- 20 Патент РФ № 2478413 C1 МПК B01D 21/06 B01J 21/08 B01J 21/18 B01J 23/38 B01D 53/86 C02F 1/30. Композитный фотокатализатор для очистки воды и воздуха / Д.В. Козлов, Д.С. Селищев, П.А. Колинко, Е.А. Козлова. – Заявл. 01.08.2011; Опубл. 10.04.2013, Бюл. 10. – 12 с.
- 21 Gopalakrishnan, J.  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_5\text{O}_{10}$  (A = potassium or rubidium; Ln = lanthanum or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange / J. Gopalakrishnan, V. Bhat // Inorg. Chem. – 1987. – vol. 26. – P.4299–4301.
- 22 Kato, M. Search for new superconductors by the Liintercalation into layered perovskites / M. Kato, T. Kajita, R. Hanakago et al. // Phys. C Supercond. – 2006. – vol. 445. – P. 26–30.
- 23 Thangadurai, V.  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd): a novel series of defective Ruddlesden-Popper phases formed by topotactic dehydration of  $\text{HLnTi}_4\text{O}_4$  / V. Thangadurai, G. N. Subbanna, J. Gopalakrishnan // J. Chem. Commun. – 1998. – vol. 7, no. c. – P. 1299–1300.
- 24 Ranmohotti, K. G. S. Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties / K. G. S. Ranmohotti, E. Josepha, J. Choi et al. // Adv. Mater. – 2011. – vol. 23, no. 4. – P. 442–60.
- 25 Sivakumar, T. Transforming  $n=1$  members of the Ruddlesden-Popper phases to a  $n=3$  member through metathesis: synthesis of a new layered perovskite,  $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{CuTi}_2\text{O}_{10}$  / T. Sivakumar, S. Lofland, K. Ramanujachary et al. // J. Solid State Chem. – 2004. – vol. 177, no. 7. – P. 2635–2638.
- 26 Toda, K., Sato, M. Synthesis and structure determination of new layered perovskite compounds,  $\text{ALaTa}_2\text{O}_7$  and  $\text{ACa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  (A = Rb, Li) / K. Toda, M. Sato // J. Mater. Chem. – 1996. – vol. 6, no. c. – P. 1067–1071.
- 27 Schaak, R. E., Mallouk, T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions / R. E. Schaak, T. E. Mallouk // Chem. Mater., Society. – 2002. – P. 1455–1471.
- 28 Toda, K. Low temperature synthesis of titania and titanates / K. Toda, M. Kawakami, K. Uematsu et al. // Key Eng. Mater. – 2003. – vol. 248. – P. 107–110.
- 29 Вигдорчик, А. Г. Синтез и рентгеноструктурное исследование литиевых редкоземельных нитратов  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , где Ln = La, Nd / А. Г. Вигдорчик, Ю. А. Малиновский, А. Г. Дрючко и др. // Кристаллография. – 1991. – Т. 36, В. 6. – С. 1395–1402.
- 30 Eriksson, B. Structural aspects on some rare earth nitrate hydrates in the solid state / B. Eriksson // Chemical communication. Univ. of Stockholm. – 1982. – No. 3. – P. 1–78.
- 31 Addison, C. C. Structural aspects of coordinated nitrate-groups / C. C. Addison, N. Logan, S. C. Wallwork, et al. // Quart. Rev. – 1971. – V. 25. – P. 289–322.
- 32 Шкловер, Л. П. Синтез диоксонодимата лития / Л. П. Шкловер, И. Ф. Захарченко, Л. М. Школьникова и др. // Журн. неорганической химии. – 1975. – Т. 20, № 7. – С. 1759–1761.

## References (transliterated)

- 1 Storozhenko D.O., Drjuchko O.G., Bunjakina N.V. та in. Himichna vzamodija j fazoutvorennja u sul'fatah, nitratnih, hloridnih vodno-sol'ovih sistemah neodimu i luzhnih metaliv [Chemical interaction and phase formation in sulfates, nitrate, chloride water-salt systems of neodymium and alkali metals]. Bulletin of the NTU "KhPI". 2013, no. 57 (1030), pp. 121–126.
- 2 Drjuchko O.G., Storozhenko D.O., Bunjakina N.V. та in. Himichna vzamodija i fazoutvorennja u nitratnih vodno-sol'ovih sistemah rikdozemel'nih elementiv i litiju [Chemical interaction and phase formation in nitrate water-salt systems of rare earth elements and lithium]. Bulletin of the NTU "KhPI". 2015, no. 52 (1094), pp. 29–35.
- 3 Drjuchko O.G., Storozhenko D.O., Bunjakina N.V. та in. Himichni peretvorennja i vlastivosti promizhnih faz u bagatokomponentnih RZE-vmisnih sistemah nitratnih prekursoriv u hodi obrobennja z teplovoju aktivacieju [Chemical transformations and properties of intermediate phases in multicomponent RE-containing systems of nitrate precursors during processing with thermal activation]. Bulletin of the NTU "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. 2017, no. 48 (1269), pp. 34–46.
- 4 Drjuchko O. G., Storozhenko D. O., Bunjakina N. V. та in. Fizikohimichne oharakterizuvannya koordinacijnih nitrativ RZE i luzhnih metaliv – prekursoriv oksidnih poli-funkcional'nih materialiv. [Physico-chemical characterization of coordination nitrates of REE and alkali metals - precursors of oxide polyfunctional materials]. Bulletin of the NTU "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology, 2018, no. 39 (1315), pp. 3–13.
- 5 Mazurenko E.A., Gerasemchuk A.I., Trunova E.K. i dr. Koordinacionnye soedinenija metallov – prekursory funkcional'nyh materialov [Coordination compounds of metals - precursors of functional materials]. Ukr. chem. journal. 2004. vol. 70, no. 7, pp. 32–37.
- 6 Belous A.G. Nekotorye tendencii razvitija funkcional'nyh materialov na osnove slozhnyh oksidnyh system [Some trends in the development of functional materials based on complex oxide systems]. Ukr. chem. journal. 2009, vol. 75, no. 7, pp. 3–14.
- 7 Zhang Q., Schmidt N., Lan J. et al. A facile method for the synthesis of the  $\text{Li}_0,3\text{La}_0,57\text{Ti}_0,3\text{O}_3$  solid state electrolyte. Chem. Com. 2014, vol. 50, pp. 5593–5596.
- 8 Gavrilenko O.M., Pashkova O.V., Bilous A.G. Kristalohimichni osoblivosti ta vlastivosti  $\text{Li}^+$ ,  $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -zamiwениh niobativ lantanu i strukturoju defektного perovskitu [Crystallochemical properties and properties of  $\text{Li}^+$ ,  $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -substituted niobates of lanthanum and the structure of defective perovskite]. Ukr. chem. journal. 2005, vol. 71, no. 8, pp. 73–77.
- 9 Fortal'nova E.A., Gavrilenko O.N., Belous A.G. i dr. Litijprovodjajie oksidy: sintez, struktura, jelektroprovodjajie svojstva [Lithium conductive oxides: synthesis, structure, electrically conducting properties]. Ros. chem. journal. 2008, vol. LII, no. 5, pp. 43–51.

- 10 Gavrilenko O.M. Litij-providni materiali na osnovi niobativ i tantalativ lanthanu: sintez, struktura, vlastivosti [Lithium-conductive materials based on niobates and tantalates of lanthanum: synthesis, structure, properties]. Ukr. chem. journal. 2004, vol. 70, no. 9, pp. 31–34.
- 11 Chu W-F., Thangadurai V., Weppner W. Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise. Ionics. 2006, no. 12, pp. 1–6.
- 12 Ramzy A., Thangadurai V. Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like Solid Electrolytes. A. Chem. Soc. 2010, vol. 2, no. 2, pp. 385–390.
- 13 Belous A.G. Slozhnye oksidy metallov dlja sverhvisokochastotnyh i vysokopronaemnyh dijelektrikov [Complex metal oxides for super-high-frequency and high-permeability dielectrics]. Ukr. chem. journal. 2008, vol. 74, no. 1, pp. 3–21.
- 14 Jena H., Govindan Kutty K.V. Studies on the ionic transport and structural investigations of  $\text{LaO}_5\text{LiO}_5\text{TiO}_3$  perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site. J. Mater. Sci. 2005, vol. 40, pp. 4737–4748.
- 15 Kudrenko E. O., Shmyt'ko Y. M., Strukova H. K. Struktura prekursorov slozhnyh oksidov RZEH, poluchennyh metodom termoliza rastvoritelya. [Structure of the precursors of the complex oxides rare-earth elements, obtained by the method of the thermolysis of the solvent]. Fyzyka tverdogo tela. 2008, vol. 50, no. 5, pp. 924–930.
- 16 Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. Solid State Ionics. 1986, vol. 22, P. 43.
- 17 Machida M., Miyazaki K., Matsushima S. et al. Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates,  $\text{MLnTa}_2\text{O}_7$  (M = Cs, Rb, Na, and H; Ln = La, Pr, Nd, and Sm). J. Mater. Chem. 2003, vol. 13, no. 6, P. 1433.
- 18 Silyukov O., Chislov V., Burovikhina A. et al. Thermogravimetry study of ion exchange and hydration in layered oxide materials. J. Therm. Anal. Calorim., 2012, vol. 110, no. 1, pp. 187–192.
- 19 Gopalakrishnan J., Sivakumar T., Ramesha K. et al. Transformations of Ruddlesden-Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions. Chem. Phys., 2000, no. 9, pp. 6237–6241.
- 20 RF Patent no. 2478413 C1 IPC B01D 21/06 B01J 21/08 B01J 21/18 B01J 23/38 B01D 53/86 C02F 1/30. Kompozitnyj fotokatalizator dlya ochistki vody i vozduha. [Composite photocatalyst for water and air purification] / D.V. Kozlov, D.S. Selishchev, P.A. Kolinko, E.A. Kozlov. – claimed. 08.01.2011; publ. 04.10.2013, Bul. 10. –12 p.
- 21 Gopalakrishnan J., Bhat V.  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (A = potassium or rubidium; Ln = lanthanum or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange. Inorg. Chem., 1987, vol. 26, pp. 4299–4301.
- 22 Kato M., Kajita T., Hanakago R. et al. Search for new superconductors by the Li intercalation into layered perovskites. Phys. C Supercond. 2006, vol. 445, pp. 26–30.
- 23 Thangadurai V., Subbanna G. N., Gopalakrishnan J.  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd): a novel series of defective Ruddlesden–Popper phases formed by topotactic dehydration of  $\text{HLnTiO}_4$ . J. Chem. Commun., 1998, vol. 7, no. c, pp. 1299–1300.
- 24 Ranmohotti K. G. S., E. Josepha E., Choi J. et al. Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties. Adv. Mater., 2011, vol. 23, no. 4, pp. 442–460.
- 25 Sivakumar T., Lofland S., Ramanujachary K. et al. Transforming  $n=1$  members of the Ruddlesden–Popper phases to a  $n=3$  member through metathesis: synthesis of a new layered perovskite,  $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{CuTi}_2\text{O}_{10}$ . J. Solid State Chem., 2004, 7 vol. 177, no. 7, pp. 2635–2638.
- 26 Toda K., Sato M. Synthesis and structure determination of new layered perovskite compounds,  $\text{ALaTa}_2\text{O}_7$  and  $\text{ACa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  (A = Rb, Li). J. Mater. Chem., 1996, vol. 6, no. c, pp. 1067–1071.
- 27 Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reaction. Chem. Mater., Society., 2002, pp.1455–1471.
- 28 Toda K., Kawakami M., Uematsu K. et al. Low temperature synthesis of titania and titanates. Key Eng. Mater., 2003, vol. 248, pp. 107–110.
- 29 Vigdorichik A. G., Malinovsky Yu. A., Dryuchko A. G. et al. Sintez i rentgenostrukturnoe issledovanie litievyyh redkozemel'nyh nitratov  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , gde Ln = La, Nd. [Synthesis and X-ray diffraction study of lithium rare earth nitrates  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , where Ln = La, Nd]. Crystallography, 1991, 6 vol. 36, no. 6, pp. 1395–1402.
- 30 Eriksson B. Structural aspects on some rare earth nitrate hydrates in the solid state. Chemical communication. Univ. of Stockholm, 1982, no. 3, pp. 1–78.
- 31 Addison C. C., Logan N., Wallwork S. C. et al. Structural aspects of coordinated nitrate-groups. Quart. Rev., 1971, vol. 25, pp. 289–322.
- 32 Shklover L. P., Zakharchenko I. F., Shkolnikova L. M. et al. Sintez dioksoneodimata litiya. [Synthesis of lithium dioxoneodimate]. Jour. inorganic. Chemistry. 1975, vol. 20, no. 7, pp. 1759–1761.

Надійшло (received) 11.03.2019.

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

**Дрючко Олександр Григорович (Дрючко Александр Григорьевич, Dryuchko Oleksandr Grigorovich)** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2157-0526>; e-mail: dog.chemistry@gmail.com.

**Стороженко Дмитро Олексійович (Стороженко Дмитрий Алексеевич, Storozhenko Dmytro Oleksiiovych)** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, завідувач кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7920-5161>; e-mail: storchem 31415S@gmail.com.

**Бунякіна Наталія Володимирівна (Бунякина Наталья Владимировна, Bunyakina Natalia Volodymyrivna)** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4241-5127>; e-mail: n.bunyakina@gmail.com.

**Іваницька Ірина Олександрівна (Иваницкая Ирина Александровна, Ivanytska Iryna Oleksandrivna)** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1148-316X>; e-mail: irina.ivanytska@gmail.com.

**Ханюков Василь Олександрович (Ханюков Василий Александрович, Khaniukov Vasyl Oleksandrovych)** – студент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5754-5202>; e-mail: khaniukovv@gmail.com.

**Китайгора Катерина Олексівна (Китайгора Катерина Олеговна, Kytaihora Kateryna Olegivna)** – студентка, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3752-0865>; e-mail: katerynakytaih@gmail.com.