

О. Г. Дрючко, В. В. Соловйов, О. В. Шефер, Н. В. Бунякіна,  
М. К. Бороздін, В. М. Галай, О. М. Кульчій

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Полтава, Україна

## ПЕРЕТВОРЕННЯ В РЗЕ- І ЛІТІЙ-ВМІСНИХ СИСТЕМАХ НІТРАТНИХ ПРЕКУРСОРІВ У ПІДГОТОВЧИХ ПРОЦЕСАХ ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Анотація.** Узагальнено важливі для практичного використання відомості про літєві координаційні нітрати рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи ізоструктурного ряду  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{La-Nd}$ ) – прекурсорні перспективних сучасних багатофункціональних матеріалів – щодо умов їх утворення й існування, природи хімічного зв'язку, складу, будови, форми координаційних поліедрів Ln, типу координації ліганд, виявляємих характерних властивостей. Одержані дані (як первинна інформація) є основою для виявлення, ідентифікації, контролю фазового стану об'єктів перероблення у підготовчих стадіях, вибору критеріїв сумісності складових при формуванні одношарових і шаруватих наноструктурованих оксидних систем лантанодів і перехідних елементів різного призначення зі структурою дефектного перовскіта, граната у вигляді порошоків, товстих плівок, об'ємної кераміки; розроблення різних комбінованих способів їх активації та встановлення технологічно-функціональних залежностей; керованого модифікування властивостей одержуваних цільових продуктів; оптимізації регламентів синтезу літій-провідних систем як електродів перезаряджаємих акумуляторів, електролітних мембран і сенсорів, елементів і приладових структур сучасних систем телекомунікації.

**Ключові слова:** літєві координаційні нітрати лантанодів, умови утворення, кристалічна будова сполук, характерні властивості, модифікування характеристик систем титанатів, плівкові літій-провідні тверді електроліти.

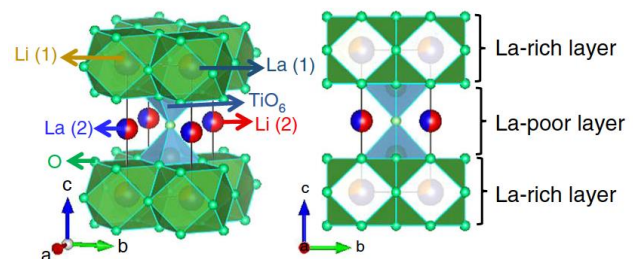
### Вступ

Підвищена увага до складних оксидів зі структурою дефектного перовскіта ( $\text{ABO}_3$ )  $(\text{Li}, \text{La})\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Y}_{1/3-2x}\text{TiO}_3$  [1–6] і на основі граната  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} - \text{Nb}, \text{Ta}$ ) [7–9] зумовлена особливістю А-дефіцитної кристалічної решітки: наявністю у базових структурах достатньої кількості вакансій, що забезпечують вільну міграцію носіїв заряду – іонів літію, і каналів провідності, по яких здійснюється іонне транспортування. Ці особливості структур відкривають широкі можливості модифікування властивостей складних оксидів, оснований на катіонних заміщеннях і формуванні вакансій у катіонній чи аніонній підрешітках, з метою досягнення високої іонної провідності і швидкого іонного транспортування.

Дослідженнями також встановлено, що частковими гетеровалентними заміщеннями у підрешітці рідкісноземельних елементів можна впливати на фононний спектр [6]. Це дозволяє в межах однієї структури і близького хімічного складу змінювати властивості матеріалів від іонних провідників до ультрависокоочастотних (НВЧ) діелектриків і сегнетоелектриків-напівпровідників [10]. Реалізація вказаного підходу [11] дозволяє створення літій-провідних матеріалів з високою провідністю при кімнатній температурі ( $\sigma \sim 10^{-3}$  См/см), використання подібних систем як твердих електролітних мембран, електродів у перезаряджаючих літєвих акумуляторах й електрохромних пристроях, в електрохімічних сенсорах, а також розроблення на їх основі матеріалів [10], що характеризуються відносно високими значеннями діелектричної проникності, електричної добротності, термостабільності електрофізичних властивостей у НВЧ діапазоні, для елементів і приладових структур сучасних систем телекомуні-

кації. Літій-провідні багатокомпонентні оксиди мають складну структуру, а синтез таких нанокристалічних матеріалів є непростю науково-технологічною проблемою.

Уявлення про будову таких багатокомпонентних оксидних матеріалів дає рис. 1, [1].



**Рис. 1.** Схематичне зображення кристалічної структури  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  (LLTO) за даними [1]

Їх кристалізація відбувається в міцній структурі типу перовскіту, що складається з октаедричного каркасу  $\text{TiO}_6$ , стабілізованого атомами La, і має велику кількість вакантних місць у незайнятих позиціях, які можуть брати участь у зберіганні та транспорті Li [5]; в уточненій структурі є дві нерівнозначні багаті та бідні позиції La, поперемінно розташовані вздовж осі c. Встановлено, що іонна провідність LLTO в основному залежить від розміру катіону іона А позиції (La або рідкісноземельного, лужного або лужноземельного), концентрації літію та вакансій, а також від природи зв'язку B – O.

За результатами досліджень [11] такий літій-лантановий титанат зі структурою перовскіту  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , синтезований за допомогою твердофазних реакцій, може бути віднесений до перспективного високоефективного сімейства анодних матеріалів для високошвидкісних літій-іонних акумуляторів (ЛІА) [12]. При середньому потенціалі близько 1,0

В, порівняно з  $\text{Li}^+ / \text{Li}$ , цей анод демонструє високу питому ємність 225 мА·год./г і витримує 3000 циклів із оборотним фазовим переходом. Без зменшення розміру частинок з мікро- до наномасштабу його швидкісні характеристики перевершують комерційний наноструктурований  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Ці матеріали широко досліджені у вигляді об'ємних зразків, але практично відсутні дані про синтез та дослідження їх електрофізичних властивостей у вигляді плівок. Саме тому розробка акумуляторів для живлення автономних пристроїв у системах телекомунікацій, медицині, автомобілебудуванні і синтезі літійпровідних матеріалів у вигляді плівок, які можна буде використовувати як твердий електроліт для твердотільних акумуляторів, є актуальним.

Тонкі плівки отримують в основному з допомогою фізичних методів синтезу, таких як радіочастотне (RFS) та магнетронне напилення (RFMS), товсті плівки – методами “screen printing”, лазерного структування, нанесення з допомогою світлочутливої пасти і “tape casting”. Кожна технологія має свої особливості і сфери найбільш ефективного використання. За даними [13] для отримання товстих плівок з товщиною більше 10 мкм оптимальним є метод “tape casting” (лиття, різновид рішень «м'якої хімії»). Нині для запобігання літєвих втрат і відтворення монофазних зразків з регульованою упорядкованістю катіонів і вакансій у кристалографічних позиціях структур перовскітів розробляють низькотемпературні методи «м'якої хімії» з використанням рідких багатокомпонентних нітратних систем [14, 15]. Механізм формування наночастинок у таких умовах із фізико-хімічної точки зору достатньо складний і може включати процеси, що протікають паралельно – гідратації (сольватації), асоціації, комплексоутворення, утворення й трансформування гетерофаз, закономірності перебігу яких мало вивчені.

Найвні відомості щодо стану і можливих напрямів удосконалення технологій створення оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів, способів активації процесів; існуючі вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей ініціювали проведення нашого дослідження.

Метою цієї роботи є фундаментальні дослідження кооперативних процесів, які протікають при одержанні оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів на 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.

### Постановка завдання

Для оцінки можливості керування вказаними процесами й одержання матеріалів із заданими властивостями із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів потрібно:

а) вивчити хімічну взаємодію, фазові рівноваги у модельних водно-сольових системах  $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ) в інтервалі 25 – 100°C;

б) побудувати політермічні діаграми розчинності систем. Визначити концентраційні й температурні межі кристалізації вихідних речовин і виявлених комплексних сполук;

в) з'ясувати оптимальні умови росту і провести синтез координаційних нітратів рідкісноземельних елементів і літію, вивчити їх властивості та підтвердити індивідуальність;

г) установити закономірності залежності числа, складу, властивостей координаційних нітратів, що утворюються у досліджуваних системах, від природи іону  $\text{Ln}^{3+}$ -комплексоутворювача, умов утворення.

### Експериментальна частина

Для з'ясування характеру хімічної поведінки структурних компонентів і фазових рівноваг у досліджуваних водно-сольових системах – прекурсорах багатокомпонентних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів ізотермічно, в температурному діапазоні існування розчинів у повних концентраційних співвідношеннях використано метод розчинності і методика, описана в попередніх наших публікаціях [16, 17].

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів  $\text{Ln}^{3+}$  й азоту. Кількість лантанюду визначали трилометрично за наявності ксиленового оранжевого в ацетатному буферному розчині, азот – методом відгонки і по сухому залишку. Уміст солі літію розраховували за різницею, виходячи із загального вмісту нітратів. Отримані результати для окремих складових аналізу перераховували на склад солей і потім наносили на діаграми розчинності.

Ідентифікацію подвійних солей, виявлених у системах, проводили за методом Скрейнемакерса, хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, термографічним, ІЧ спектроскопічним, рентгенофазовим і рентгеноструктурним методами.

### Результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані з вивчення систем узагальнені, зведені в табл. 1, 2 та використовуються для графічної інтерпретації результатів дослідження (рис. 2).

В інтервалі 25 – 100°C між структурними компонентами виявлені обмінні взаємодії з утворенням нових аніонних координаційних сполук лантанюдів. Вивчено їх кількість (чотири), склад, можливі види сполук, концентраційні межі кристалізації фаз, що співіснують у конкретних системах, характер їх розчинності, побудовані фазові діаграми розчинності. Концентраційним межах насичених розчинів, із яких виділяються координаційні нітрати  $\text{Ln}$ , відповідають склади нонваріантних точок відповідних ізотерм розчинності. Усі вони синтезовані у монокристалічному вигляді. Підтверджено їх індивідуальність та проведено системне вивчення низки їх властивостей.

У досліджених водно-сольових системах нітратів літію і рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи виявлені поля кристалізації:  
– вихідних нітратів:

1) літій (кристалогідрату  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до  $t \sim 30^\circ\text{C}$ , безводного  $\text{LiNO}_3$  при  $t > 30^\circ\text{C}$ ) і

2) лантанодів La – Sm (гексагідрату  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $t < 68^\circ\text{C}$ , при вищих температурах – кристалогідратні форми вказаних лантанодів не стійкі і перебувають у рідкому стані);

– виявлених вперше координаційних нітратів  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ln – La – Nd, конгурентно ро-

зчинних у воді), що виділяються із розчинів при  $t > 65^\circ\text{C}$  (вірогідно, що область існування такої ж сполуки у самарієвій системі в ізотермічному пере-різі  $100^\circ\text{C}$  дуже вузька).

Для РЗЕ ітрієвої підгрупи характерне існування полів кристалізації тільки вихідних речовин з різною гідратною стійкістю; системи Y, Gd – Lu являються евтонічного типу.

Таблиця 1 – Умови утворення літєвих подвійних нітратів лантанодів церієвої підгрупи у системах  $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (Ln – La – Sm) при 25 – 100 °C

t, °C	Системи / Точки ізотерм			Склад точок на фазовій діаграмі, мас. %				
				La	Ce	Pr	Nd	Sm
25	A <sub>1</sub>	Розчинність $\text{LiNO}_3$ , мас. %	47,66					
	B <sub>1</sub> <sup>I</sup>	Фігуративна (евтонічна) точка	$\text{LiNO}_3$	31,92	31,09	35,84	35,45	31,94
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	31,86	32,03	26,65	28,07	30,07
	B <sub>1</sub> <sup>II</sup>	Фігуративна точка	$\text{LiNO}_3$	19,54	20,49	24,13	28,28	
		$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	47,96	47,08	41,69	37,63		
	C <sub>1</sub>	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , мас. %		58,92	59,05	59,01	58,89	59,22
50	A <sub>2</sub>	Розчинність $\text{LiNO}_3$ , мас. %	63,80					
	B <sub>2</sub>	Евтонічна точка	$\text{LiNO}_3$	23,29	22,87	21,93	21,48	24,90
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	53,61	53,89	54,28	54,35	46,96
C <sub>2</sub>	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , мас. %		65,79	66,62	66,64	66,16	65,59	
100	A <sub>3</sub>	Розчинність $\text{LiNO}_3$ , мас. %	67,28					
	D <sub>1</sub>	Перехідна (евтонічна) точка	$\text{LiNO}_3$	27,11	26,84	24,09	24,03	17,56
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	53,35	54,35	54,66	54,68	67,31
	Сполука F <sub>1</sub>	Співвідношення компонентів		3:2:3	3:2:3	3:2:3	3:2:3	
			Характер розчинності		конгр.	конгр.	конгр.	конгр.
G	Евтонічна точка	$\text{LiNO}_3$	9,92	9,76	8,73	9,68		
		$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	71,03	71,45	72,20	72,51		

Таблиця 2 – Дані з вивчення фазових рівноваг у системах  $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (Ln – Y, Gd – Lu) при 25, 50, 100 °C

t, °C	Системи / Точки ізотерм			Склад точок на фазовій діаграмі, мас. %								
				Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
25	A <sub>1</sub>	Розчинність $\text{LiNO}_3$ , мас. %	47,7									
	B <sub>1</sub>	Евтонічна точка	$\text{LiNO}_3$	31,4	32,7	31,8	31,9	31,3	31,4	25,9	19,2	18,8
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	30,6	30,5	32,5	33,5	34,4	34,5	41,4	51,6	53,2
C <sub>1</sub>	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ і його гідратність у твердій фазі, мас. %		59,2	59,5	60,2	62,4	65,2	66,1	68,2	70,1	71,7	
				6	5	5	5	5	5	5	4	4
50	A <sub>2</sub>	Розчинність $\text{LiNO}_3$ , мас. %	63,8									
	B <sub>2</sub>	Евтонічна точка	$\text{LiNO}_3$	31,2	38,1	33,6	34,5	33,8	32,3	21,6	22,4	22,6
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	40,7	37,3	38,4	39,5	43,3	45,2	53,7	56,5	56,9
C <sub>2</sub>	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ і його гідратність у твердій фазі, мас. %		63,9	65,7	66,4	67,7	69,0	70,4	73,0	75,2	76,3	
				6	5	5	5	5	5	5	4	4
100	A <sub>3</sub>	Розчинність $\text{LiNO}_3$ , мас. %	67,3									
	B <sub>3</sub>	Евтонічна точка	$\text{LiNO}_3$	16,8	15,9	16,2	16,3	16,2	16,5	16,2	15,3	15,0
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	64,5	67,9	68,3	68,9	68,5	67,0	67,5	68,9	69,0
C <sub>3</sub>	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ і його гідратність у твердій фазі, мас. %					74,8	75,9	75,3	76,1	81,3	81,6	
						4	4	4	4	4	4	3

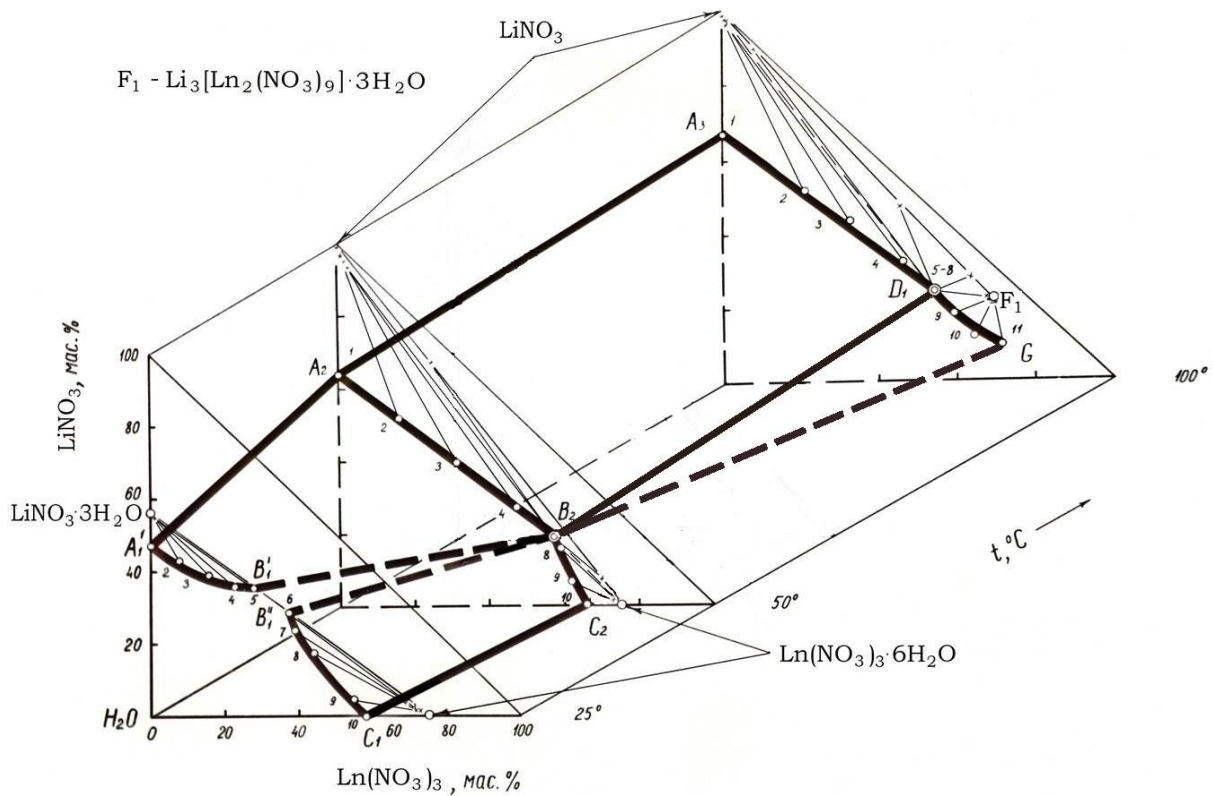


Рис. 2. Політерма розчинності системи  $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$ )

Розрив  $\text{B}_1^{\text{I}} - \text{B}_1^{\text{II}}$  у середній частині ізотерм розчинності ( $25^\circ\text{C}$ ) потрібних систем  $\text{La} - \text{Sm}$  демонструє знаходження об'єктів дослідження у даній області концентраційних співвідношень компонентів у рідкому стані за рахунок виділення сумішшю гідратованих нітратів літію й лантанової кристалізаційної води у кількості, достатній для розчинення «твердого залишку». Комплексне фізико-хімічне охарактеризування виявлених ізоструктурних літєвих координаційних нітратів РЗЕ церієвої підгрупи щодо умов їх утворення й існування, природи хімічного зв'язку, складу, будови [18], форми координаційних поліедрів Ln, типу координації ліганд, виявляємих характерних властивостей приведено в [17]. Авторами роботи з'ясовано рентгено-дифракційні характерні параметри новоутворюваних фаз для можливості їх ідентифікації та виявлення в ході перероблення (як приклад, табл. 3); характер і закономірності теплових перетворень сполук в температурному діапазоні  $25 - 1000^\circ\text{C}$  для можливості з'ясування їхньої термостійкості й моделювання поведінки технологічних об'єктів в аналогічних умовах.

В атомно-кристалічній будові літєвих координаційних сполук (рис. 3) атоми Ln розподілені за двома індивідуальними позиціями на осях третього порядку. Ікосаедри навколо Ln1 і Ln2 побудовані неоднаково. Різниця полягає в розподілі укорочених ребер; наявністю у структурі трьох нееквівалентних наборів нітратогруп, що характеризуються певними особливостями зв'язків з атомами Ln та Li. Так нітратогрупа одного з атомів азоту (N1) «обслуговує» два незалежних комплексоутворювача, а її місткові атоми кисню пов'язують комплекси  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  в тривимірний каркас з формулою  $[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]^{3-\infty\infty}$ . Атоми Li

поміщені в більші канали та включають в свою координаційну сферу чотири атоми кисню. Їх координаційні багатогранники – характерні сплюснені тетраедри, кожен із яких утворений атомами кисню води й нітратогруп N2 і N3. Таким чином, в літєвих координаційних нітратах  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  атоми Li, здійснюючи додаткові зв'язки між рідкісноземельними комплексами, сприяють присутності міжмолекулярної води в структурі, а також обумовлюють деяке виявлене розходження в будові рідкісноземельних ікосаедрів, які, у свою чергу, виконують важливу структуроутворювальну функцію в просторовій побудові при формуванні набору характеристик цільових перовскітних продуктів на відповідних стадіях процесу синтезу.

Таблиця 3 – Рентгенографічні дані літєвого координаційного нітрату неодиму

$\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$					
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
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

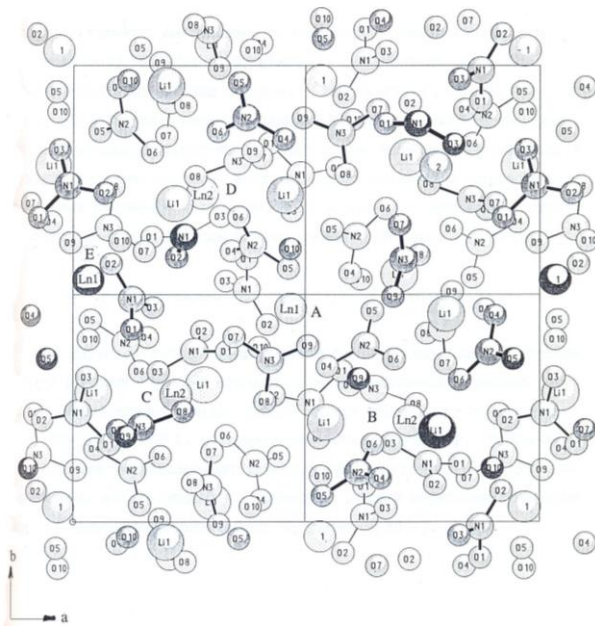


Рис. 3. Проекція структури  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  на площину  $ab$ , [18]

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

За допомогою дериватографа й розробленої установки для диференціально-термічного аналізу вивчена термічна стійкість представника ізоструктурного ряду літєвих координаційних нітратів лантанодів церієвої підгрупи –  $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4).

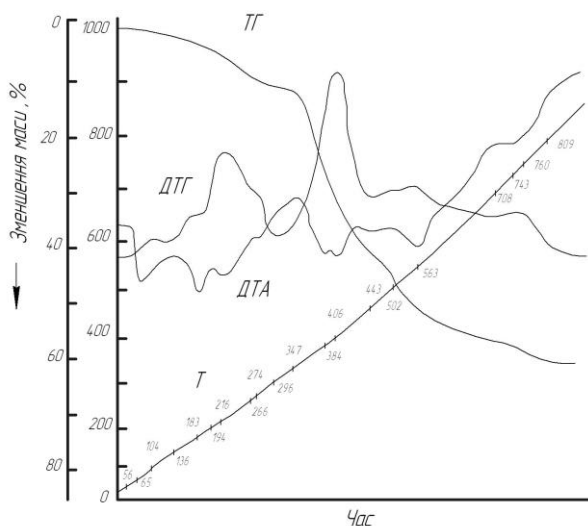


Рис. 4. Дериватограма  $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  
T – температурна крива; ДТА – диференціальна температурна крива; ТГ – термогравіметрична крива; ДТГ – диференціальна термогравіметрична крива

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 °С) відповідають процесу зневоднення досліджуваного тригідрата. При температурі 65 °С відбувається часткове, а при 183 °С – його повне інконгруентне плавлення в кристалізаційній воді. Наступні термічні перетворення, включаючи завершення виділення азоту, відбуваються в розплаві. На кривій ТГ при 274–347 °С 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 °С відповідає утворенню  $\text{LiNdO}_2$ , невеликої кількості  $\text{Li}_2\text{O}$  і домішки  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , що підтверджується рентгенографічно.

Отримані емпіричні дані про умови утворення й існування, атомно-кристалічну структуру, властивості, характер і стадійність теплових перетворень літєвих координаційних нітратів лантанодів відіграють важливу роль в оптимізації розробок технологій виготовлення нових багатофункціональних РЗЕ-вмісних матеріалів, які сприяють інноваційній діяльності в різних галузях; слугують для пояснення та прогнозування властивостей проміжних фаз і мають як самостійну наукову, так і прикладну цінність.

Особливе значення одержана система знань набуває при формуванні наноструктурованих перовскітоподібних сполук лантанодів і перехідних елементів, твердих розчинів на їх основі, (в тому числі титану, описаних в роботах [1–14], та 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 і фотокаталітичною активністю зразків в реакціях розкладання води для цілей отримання водню, 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

Узагальнено важливі для практичного використання відомості про літєві координаційні нітрати 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) – прекурсори перспективних сучасних багатофункціональних матеріалів – щодо умов їх утворення й існування, природи хімічного зв'язку, складу, будови, форми координаційних поліедрів Ln, типу координації ліганд, виявляємих характерних властивостей. Одержані дані (як первинна інформація) є основою для виявлення, ідентифікації, контролю фазового стану об'єктів перероблення у підготовчих стадіях, вибору критеріїв сумісності складових при формуванні одношарових і шаруватих наноструктуро-

ваних оксидних систем лантанодів і перехідних елементів різного призначення зі структурою дефектного перовскіта, граната у вигляді порошків, товстих плівок, об'ємної кераміки; розроблення різних

комбінованих способів їх активації та встановлення технологічно-функціональних залежностей; керованого модифікування властивостей одержуваних цільових продуктів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Stramare, S., Thangadurai, V. & Weppner, W. Lithium lanthanum titanates: a review. *Chem. Mater.* 15, 3974–3990 (2003).
2. Nakayama, M., Usui, T., Uchimoto, Y., Wakihara, M. & Yamamoto, M. Changes in electronic structure upon lithium insertion into the a-site deficient perovskite type oxides (Li,La)TiO<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. B* 109, 4135–4143 (2005).
3. Hua, C., Fang, X., Wang, Z. & Chen, L. Lithium storage in perovskite lithium lanthanum titanate. *Electrochem. Commun.* 32, 5–8 (2013).
4. Kwon, W. et al. Enhanced Li<sup>+</sup> conduction in perovskite Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>Y<sub>1/3-2x</sub>TiO<sub>3</sub> solid-electrolytes via microstructural engineering. *J. Mater. Chem. A* 5, 6257–6262 (2017).
5. Belous, A. et al. Peculiarities of Li<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> formation during the synthesis by solid-state reaction or precipitation from solutions. *Chem. Mater.* 16, 407–417 (2004).
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. 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.
8. Гавриленко О.М. Кристалохімічні особливості та властивості Li<sup>+</sup>, {Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>}-заміщених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіта / О.М. Гавриленко, О.В. Пашкова, А.Г. Білоус // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 73 – 77.
8. Ramzy A. Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like Solid Electrolytes / A. Ramzy, V. Thangadurai // *A. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 2., No. 2. – P. 385 – 390.
9. Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков / А.Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 3 – 21.
10. Lu Zhang, Xiaohua Zhang, Guiying Tian et al. Lithium lanthanum titanate perovskite as an anode for lithium ion batteries. *Nature communications.* 11, 3490, 1-8. (2020) <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17233-1>
11. Nakayama, M., Usui, T., Uchimoto, Y., Wakihara, M. & Yamamoto, M. Changes in electronic structure upon lithium insertion into the a-site deficient perovskite type oxides (Li, La)TiO<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. B* 109, 4135–4143 (2005).
12. Кобилянська С.Д., Ліньова Б.О., Солопан С.О. та ін. Синтез товстих плівок літійпровідних матеріалів зі структурами дефектного перовскіта і NASICON та їх електрофізичні властивості // Укр. хим. журн. – 2015. – Т. 81, № 7. – С. 25-30.
13. Jena H. Studies on the ionic transport and structural investigations of La<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site / Hrudananda Jena, K.V. Govindan Kutty // *J. Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 4737 – 4748.
14. Дрючко О.Г. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / [О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Зб. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ імені А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2010. – № 110. – С. 58 – 63.
15. 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 «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 34–46.
16. 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 «ХПІ». – 2018. – № 39 (1315). – С. 3–13. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2018.39.01>
17. Вигдорчик, А. Г. Синтез и рентгеноструктурное исследование литиевых редкоземельных нитратов Li<sub>3</sub>[Ln<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>]·3H<sub>2</sub>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.

Received (Надійшла) 24.12.2023

Accepted for publication (Прийнята до друку) 22.02.2023

### Transformations in ree- and lithium-containing systems of nitrate precursors in the processes of obtaining oxide polyfunctional materials

O. Dryuchko, V. Solovjev, O. Schefer, N. Bunyakina, N. Borozdin, V. Galai, O. Kulchyi

**Abstract.** Information important for practical use on lithium coordination nitrates of rare-earth elements of the cerium subgroup of the isostructural series Li<sub>3</sub>[Ln<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>]·3H<sub>2</sub>O (Ln – La–Nd) – precursors of promising modern multifunctional materials – on the conditions of their formation and existence, composition, structure is summarized. , shapes of Ln coordination polyhedra, type of ligand coordination, characteristic properties. The data obtained (as primary information) are the basis for identifying, identifying, monitoring the phase state of processing objects in the preparatory stages, selecting criteria for the compatibility of components in the formation of single-layer and layered nanostructured oxide systems of lanthanides and transition elements for various purposes with the structure of defective perovskite, garnet in the form of powders, thick films, bulk ceramics; development of various combined methods of their activation and establishment of technological and functional dependencies; controlled modification of the properties of the resulting target products; optimization of regulations for the synthesis of lithium-conductive systems as electrodes of rechargeable batteries, electrolytic membranes and sensors, elements and instrument structures of modern telecommunication systems.

**Keywords:** lithium coordination nitrates of lanthanides, conditions of formation, crystal structure of compounds, characteristic properties, modification of the characteristics of titanate systems, film lithium-conducting solid electrolytes.