

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

---

На правах рукопису

Куліченко Вадим Анатолійович

УДК 546-654'656'657'41'42'431'74 +548.734

**СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ НА  
ОСНОВІ РЗЕ, ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ТА НІКЕЛЮ**

02.00.01 - неорганічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:  
доктор хімічних наук  
професор НЕДІЛЬКО С.А.

КИЇВ-2016

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	11
1.1. Структурні особливості перовськітоподібних складних оксидів.....	11
1.2. Методи синтезу перовськітоподібних складних оксидів.....	16
1.3. Синтез і властивості нікелату лантану $\text{LaNiO}_3$ .....	18
1.4. Синтез і властивості нікелату лантану $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .....	22
1.5. Інші кисневі сполуки в системі $\text{La-Ni-O}$ .....	30
1.6. Фази Руддлесдена-Поппера.....	31
1.7. Дослідження ізоморфного заміщення в нікелатах РЗЕ.....	36
1.8. Нікелати металів підгрупи лантаноїдів.....	37
1.9. Нікелати лужноземельних металів.....	40
1.10. Методи визначення оксигенної стехіометрії.....	42
1.11. Застосування нікелатів лантану і лужноземельних металів.....	43
1.12. Аналіз літератури та обґрунтування поставлених задач, що вирішуються в роботі.....	44
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕАГЕНТИ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	46
2.1. Обґрунтування методу синтезу та вибору вихідних речовин.....	46
2.2. Приготування та аналіз вихідних речовин.....	47
2.3. Методика синтезу зразків.....	48
2.4. Фізико-хімічні методи дослідження.....	49
2.4.1. Рентгенографічні дослідження.....	49
2.4.2. Термогравіметричні дослідження.....	50
2.4.3. ІЧ-спектроскопічні дослідження.....	51
2.4.4. Електронно-мікроскопічні дослідження.....	51

2.4.5. Електрофізичні дослідження.....	51
2.4.6. Йодометричний аналіз.....	53
2.4.7. Дослідження каталітичної активності.....	56
РОЗДІЛ 3. ФАЗОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМІ (La, Nd, Pr) -Ni-O.....	58
3.1. Синтез сполук в системі La-Ni-O.....	58
3.1.1. Дослідження оптимальних умов співосадження іонів металів з нітратних розчинів.....	58
3.1.2. Термогравіметричне дослідження процесів розкладу шихти.	62
3.1.3. ІЧ-спектроскопічне дослідження процесів розкладу співосадженої карбонатної шихти.....	63
3.1.4. Фазоутворення і рентгенографічні характеристики складних оксидів у системі La-Ni-O.....	67
3.1.5. Оксигенна стехіометрія в системі La-Ni-O і утворення нестехіометричних оксидів.....	71
3.1.6. ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків системи La-Ni-O.....	74
3.1.7. Електрофізичні властивості зразків системи La-Ni-O.....	75
3.2. Катіондефіцитні сполуки в системі Pr-Ni-O.....	78
3.3. Катіондефіцитні сполуки в системі Nd-Ni-O.....	81
3.4. Висновки до розділу 3.....	85
РОЗДІЛ 4. ВИВЧЕННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ В ІЗОМОРФНО-ЗАМІЩЕНИХ НІКЕЛАТАХ, КОБАЛЬТАТАХ І МАНГАНАТАХ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ.....	87
4.1. Особливості синтезу зразків і фазоутворення складних нікелатів, кобальтатів і манганатів лужноземельних металів .....	87
4.2. Дослідження каталітичних властивостей.....	90
4.3. Електрофізичні властивості складних нікелатів, кобальтатів і манганатів лужноземельних металів з каталітичними властивостями.	95
4.4. Висновки до розділу .....	96

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ В ФАЗАХ РУДДІЕСДЕНА ПОППЕРА $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ( $n = 2, 3 \text{ i } \infty$ ).....	97
5.1. Ізоморфне заміщення в системі $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )..	97
5.1.1. Особливості фазоутворення і рентгенографічні характеристики складних оксидів у системі $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $\text{Me} =$ $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).....	98
5.1.2. Оксигенна стехіометрія в системі $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $\text{Me} = \text{Ca},$ $\text{Sr}, \text{Ba}$ ).....	102
5.1.3. Електрофізичні властивості зразків системи $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).....	105
5.1.4. ІЧ-спектроскопічне дослідження зразків системи $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).....	108
5.2. Ізоморфне заміщення в системі $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). 110	
5.2.1. Особливості фазоутворення і рентгенографічні характеристики системи $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).....	111
5.2.2. Оксигенна стехіометрія в системі $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ( $\text{Me} = \text{Ca},$ $\text{Sr}, \text{Ba}$ ).....	115
5.2.3. Електрофізичні властивості зразків системи $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ( $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).....	117
5.2.4. ІЧ-спектроскопічне дослідження зразків системи $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ( $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).....	121
5.3. Ізоморфне заміщення в системах $(\text{Pr}, \text{Nd})_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ і $(\text{Pr}, \text{Nd})_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ( $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).....	122
5.4. Складні перовськіти на основі нікелатів, кобальтатів і купратів лантану $\text{LaBa}_2\text{M}^1_2\text{M}^2_{5-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$ ( $\text{M}^1=\text{Ca}, \text{Sr}; \text{M}^2=\text{Co}, \text{Ni}$ ).....	123
5.5. Висновки до розділу 5.....	125
ВИСНОВКИ.....	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	129

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сучасна промисловість потребує удосконалення технологій синтезу і вимагає створення нових більш ефективних складнооксидних матеріалів. Також важливе практичне значення має синтез нових речовин для сучасної техніки, які мають задані фізико-хімічні характеристики. Серед таких матеріалів особливе місце займають нікелати рідкісноземельних та лужноземельних металів і тверді розчини на їх основі завдяки наявності цінних електрофізичних, магнітних і каталітичних властивостей.

Значною мірою інтерес до складних оксидів на основі РЗЕ та нікелю зріс в останні десятиліття. Відкриття Берднорцом і Мюллером в 1986 році явища високотемпературної надпровідності в складних купратах РЗЕ дало значний поштовх дослідженням складних нікелатів рідкоземельних елементів. Детально були досліджені електрофізичні характеристики всіх матеріалів, подібних до складних купратів, в тому числі і нікелатів рідкоземельних елементів. Хоча підтверджених надпровідних властивостей у нікелатів не знайшли, було запропоновано використовувати ці оксидні композиції як електродні матеріали для паливних комірок, а також знайдено їх перспективні каталітичні властивості в реакціях окиснення вуглеводнів.

Наявність в структурі складних нікелатів РЗЕ d-металів, f-металів, аніонних та катіонних вакансій, нестехіометричного кисню, різноспінові стани перехідних металів дають можливість цілеспрямовано змінювати фізико-хімічні властивості отриманих композицій. Зазначається, що каталітичні властивості оксидних матеріалів значною мірою корелюють з методикою синтезу. Навіть незначні зміни в процесах підготовки та термічної обробки шихти призводять до кардинальних змін як селективності, так і направленості каталітичних процесів.

Наявність в складних нікелатах РЗЕ двох кристалографічно нееквівалентних катіонних позицій дозволяє шляхом ізоморфних заміщень в широких інтервалах одержати матеріали з набором заданих фізико-хімічних характеристик.

Не зважаючи на широке дослідження нікелатів РЗЕ і лужноземельних металів в зв'язку з потенційним застосуванням як каталізаторів, резистивних, та електродних матеріалів для різноманітних електрохімічних пристроїв, майже не досліджено утворення катіон-дефіцитних сполук та заміщення в фазах Руддлсдена-Поппера, а тому такі дослідження мають важливе значення в пошуку нових перспективних матеріалів для сучасної промисловості.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано в рамках наукового напрямку кафедри неорганічної хімії Київського Університету імені Тараса Шевченка у відповідності з координаційними планами досліджень по держбюджетним темам: 4.3/627 Державного фонду фундаментальних досліджень Державного комітету з науки і технологій *"Синтез оксидних матеріалів за методом золь-гель технології"*; Міністерства Освіти України *"Синтез та дослідження ВТНП матеріалів на основі складних оксидів металів"*; 4.4/614 Державного фонду фундаментальних досліджень Міністерства України з питань науки і технологій *"Оптимізація умов синтезу складнооксидних композицій"*; *"Хімічні енергозберігаючі методи синтезу оксидних сполук з заданими надпровідними властивостями та сегнетоелектричними властивостями"* (№ держреєстрації 197U003109), *"Оксидні матеріали з особливими електрофізичними властивостями"* (№ держреєстрації 0101U001160), *"Вплив складу, структури та методів одержання на властивості оксидних керамічних та монокристалічних матеріалів"* (№ держреєстрації 0106U005892).

**Метою роботи** було удосконалення методик синтезу складних оксидів

на основі РЗЕ, лужноземельних металів та нікелю, вивчення процесів фазоутворення та встановлення закономірностей між складом, структурою і фізико-хімічними характеристиками цих складних оксидів.

Для досягнення поставленої мети нам необхідно було вирішити такі задачі:

- 1) удосконалити методику синтезу складнооксидних композицій нікелатів рідкоземельних елементів;
- 2) дослідити складні оксиди в системах (La, Pr, Nd)-(Ca, Sr, Ba)-Ni-O;
- 3) вивчити процеси фазоутворення та знайти області гомогенності синтезованих матеріалів;
- 4) визначити вплив природи замісників на фізико-хімічні властивості одержаних композицій.

*Об'єкти досліджень.* Складні перовскітоподібні оксиди в у системах:  $(\text{La, Pr, Nd})_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ );  $(\text{La, Pr, Nd})_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ;  $(\text{La, Pr, Nd})_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me = Ca, Sr, Ba);  $(\text{Sr, Ba})_{1-x}(\text{Li, Na, K})_x\text{NiO}_{3-\delta}$ ;  $\text{LaBa}_2\text{M}^1_2\text{M}^2_{5-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\text{M}^1 = \text{Ca, Sr}$ ;  $\text{M}^2 = \text{Co, Ni}$ ).

*Предмет досліджень.* Хімічні перетворення, що мають місце при синтезі складних оксидів на основі РЗЕ, лужноземельних металів та нікелю, ізоморфне заміщення в ФРП, фазовий склад, структурні особливості, електрофізичні властивості, киснева нестехіометрія та каталітичні властивості досліджуваних зразків.

**Методи дослідження.** Фазовий склад одержаних зразків визначали методами рентгенофазового аналізу (РФА). Для дослідження процесів розкладу шихти і фазоутворення використовували ІЧ-спектроскопію та термогравіметричний аналіз (ТГА). Морфологію та розміри частинок синтезованих матеріалів визначали за допомогою скануючої електронної спектроскопії (SEM) та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ).

Питомий електричний опір оксидних композицій вимірювали чотиризондовим методом на приладі АСТН в інтервалі температур 300-77К.

Вміст нестехіометричного кисню визначали методом йодометричного титрування. Каталітичну активність вивчали в реакції окиснення метану до вищих вуглеводнів в установці проточного типу.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в знаходженні нових перспективних матеріалів на основі нікелатів РЗЕ та лужноземельних металів.

Вперше: Знайдено умови термічної обробки сумісноосадженої шихти. Вперше одержано нестехіометричні складні оксиди систем  $(La, Pr, Nd)_{2-x}NiO_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Вперше досліджено ізоморфне заміщення в фазах Руддлсдена-Поппера (ФРП)  $(La, Pr, Nd)_{3-x}Me_xNi_2O_{7-\delta}$ , та  $(La, Pr, Nd)_{4-x}Me_xNi_3O_{10-\delta}$  ( $Me = Ca, Sr, Ba$ ) у широкому інтервалі заміщення ( $0 \leq x \leq 2$ ). Досліджено утворення та каталітичні властивості складних нікелатів лужноземельних металів допованих лужними металами  $(Sr, Ba)_{1-x}(Li, Na, K)_xNiO_{3-\delta}$ . Одержано складні оксиди зі структурою перовськіту загального складу  $LaBa_2M^1_2M^2_{5-x}Cu_xO_{15-\delta}$  ( $M^1 = Ca, Sr$ ;  $M^2 = Co, Ni$ ). Досліджено фазовий склад, кисневу нестехіометрію утворених композицій та її вплив на електрофізичні властивості зразків.

Удосконалено: Удосконалено ефективну методику синтезу нікелатів рідкоземельних елементів за допомогою методу сумісного осадження іонів металів з розчину їх нітратів з наступною термічною обробкою отриманої шихти.

Отримали подальший розвиток: нові каталітичні матеріали на основі гексагональних кобальтатів і нікелатів нікелю.

**Практичне значення одержаних результатів.** Методика синтезу складних нікелатів РЗЕ за допомогою методу сумісного осадження компонентів в промислових масштабах дає змогу отримувати матеріали за коротший час при меншій температурі прожарювання. Синтезовані нестехіометричні складні оксиди в системах  $(La, Pr, Nd)_{2-x}NiO_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), та

ізоморфно-заміщені ФРП  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  і  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba в перспективі можуть бути застосовані в якості електродних матеріалів для паливних комірок та резистивних матеріалів. Розроблено нові каталітичні матеріали на основі нікелатів стронцію для переробки метану в вищі вуглеводні.

**Особистий внесок здобувача.** Визначення проблем та постановка задач здійснювалися за безпосередньої участі автора. Основна частина експериментальної роботи, обробка і аналіз одержаних результатів зроблені особисто автором роботи. Обговорення та інтерпретація результатів досліджень проводились спільно з науковим керівником – д.х.н., професором Неділько С.А. та старшим науковим співробітником к.х.н. Дзязько О.Г. Дослідження зразків методами електронної спектроскопії та рентгенівської дифракції порошку були проведені спільно з к.х.н. Дроздом В.О. (Міжнародний Університет Флориди). Каталітичні властивості було досліджено спільно з колективом під керівництвом д.х.н., проф. Н.В. Павленко (Інститут фізичної хімії ім. Писаржевського НАН України).

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на наукових конференціях: I-й міжгосударственной конференції "Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников", Харків, 1993; 2-nd International Conference on f-Elements. - Helsinki, Finland, 1994; II-й международной конференции «Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников. Харків, 1995; XIV-ї Українській конференції з неорганічної хімії, Київ, 1996; 12-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. France. Saint-Malo; Конструкційні та функціональні матеріали. Друга Міжнародна конференція. Львів. 1997; 13<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. SCTE-2000. Stresa (Italy) 4-7 April 2000; International Conference Functionalized Materials: Synthesis, Properties and Application. Ukraine. Kiev. September 2002; VIII International Conference On Crystal

Chemistry of Intermetallic Compounds. Ukraine, Lviv, September 25-28, 2002; International Conference "Science for Materials in the Frontier of Centures: Advantages and Challenges". Proceeding of conference. Ukraine. Kiev. 4-8 November 2002; XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, Харків, 27 червня – 1 липня 2011; XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013, 26–29 травня 2013; II international conference Applied Physico-Inorganic Chemistry, Ukraine, Sevastopol, 23 - 26. 09. 2013; 8<sup>th</sup> International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, June 1-4 Toulouse (France), 2015; XIII International Conference On Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Ukraine, Lviv, September 25-29, 2016.

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 8 статей, 16 тез доповідей на конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 основних розділів, висновків та списку цитованої літератури (216 найменувань). Матеріали дисертації викладено на 152 сторінках, які включають 23 таблиць та 59 рисунків.

## РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ, ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ НІКЕЛАТІВ ЛАНТАНУ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).

В останні десятиліття значно зріс інтерес до досліджень нікелатів РЗЕ, що обумовлено застосування цих складних оксидів як електродних матеріалів та використання в якості каталізаторів окиснення.

### 1.1. Структурні особливості перовськітоподібних складних оксидів

#### 1.1.1 Структура перовськіту

Нікелати лантану мають подібну до перовськіту структуру. Перовськіт (англ. *Perovskite*) – природний мінерал титану складу  $\text{CaTiO}_3$ . Перовськіт був відкритий в 1839 році в Уральських горах Густавом Розе, який назвав його в честь російського державного діяча графа Л.А. Перовського (*L.A. Perovski*), який був затятим колекціонером мінералів [1].

Класична структура типу перовськіту сполук складу  $\text{ABO}_3$  має кубічну елементарну комірку і складається з тримірного каркасу з октаєдрів  $\text{BO}_6$ , в пустотах якого розташовуються катіони А з координаційним числом 12 [2]. Катіон А - іон лужного або лужноземельного металів чи РЗЕ, катіони В – іони 3d, 4d або 5d металів (рис.1.1).

Найбільша щільність упаковки такої структури досягається при співвідношенні  $(r(A)+r(O))^2=2(r(B)+r(O))^2$ . Щільність упаковки, відхилення від ідеального співвідношення описує фактор толерантності Гольдшмідта [3]:

$$t = \frac{r(A)+r(O)}{\sqrt{2}(r(B)+r(O))}$$

Якщо фактор толерантності має значення в інтервалі  $0,75 < t < 1,05$  – сполуки мають перовськітну структуру. Якщо  $t < 0,9$  – фази мають орторомбічну симетрію,  $t = 1$  – кубічну і  $t > 1$  – тетрагональну.

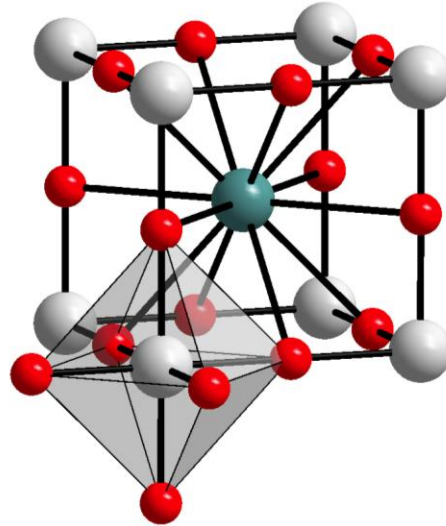


Рисунок 1.1 – Структура типу перовськіту  $\text{CaTiO}_3$  [4]

Теоретичні розрахунки Гольдшміда дещо розходяться з експериментальними даними. Так, проведені авторами [5] дослідження показали, що кубічна структура може утворюватися при  $1,01 < t < 1,07$ . При  $0,89 < t < 1,01$  сполуки мають орторомбічну ґратку, а при  $t > 1,07$  – гексагональну.

Дещо інше співвідношення, яке отримало назву "параметр відповідності", запропоновано Тераока та ін. [6]. Дослідники вивчали структурні перетворення в складних вольфраматах і молібдатах. За їх даними для оцінки структурних перетворень у перовскітоподібних фазах необхідно розглядати наступне співвідношення:

$$\Omega = \frac{r(A)}{\sqrt{2}(r(B) + r(O))}$$

Експериментальні дослідження показали, що при  $\Omega \geq 1$  утворюються кубічні,  $0,93 < \Omega < 1$  – тетрагональні,  $0,9 < \Omega < 0,93$  – ромбічні і  $\Omega < 0,9$  – моноклінні перовськітні ґратки.

### 1.1.2. Структура $K_2NiF_4$

Структура  $K_2NiF_4$  характерна для складних оксидів складу  $A_2BO_4$ , у яких радіуси іонів А (іони лужноземельних та рідкоземельних металів) значно більші за радіуси іонів В (іони d-металів).

Структура  $K_2NiF_4$  споріднена з структурою перовськіту [7]. На рис. 1.2 показана тетрагональна кристалічна структура  $K_2NiF_4$ , просторова група  $I4/mmm$ .

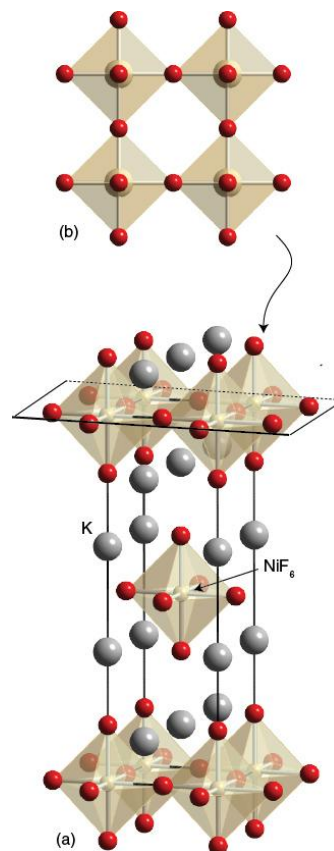


Рисунок 1.2 – Кристалічна структура  $K_2NiF_4$  (де а) – елементарна комірка  $K_2NiF_4$ , б) – упорядкування октаедрів  $NiF_6$  вздовж площини x-y) [8]

На відміну від перовськітної структури, де  $NiF_6$ -октаедри утворюють 3D-вимірний каркас, у структурному типі  $K_2NiF_4$ ,  $NiF_6$ -октаедри розташовуються 2D – шарами. Ці перовськітні шари відокремлюються один від одного KF -шарами структури типу NaCl [9, 10].

Орторомбічно деформовані структури типу  $K_2NiF_4$  утворюються у складних оксидах складу  $A_2BO_4$  у випадку невеликого обертання  $BO_6$ -октаедрів один відносно одного. Це призводить до утворення двох різних октаедричних позицій, завдяки чому об'єм елементарної комірки подвоюється:

$$a_o \approx b_o \approx a_t \sqrt{2}; c_o \approx c_t,$$

де  $a_o, b_o, c_o$  – параметри орторомбічно деформованої структури,  $a_t, c_t$  – тетрагональної.

Виходячи з подібності структури перовськіту і  $K_2NiF_4$  - фактор толерантності Гольдшідта для перовськітних структур  $ABO_3$  можна застосовувати і для оцінки можливості утворення складних оксидів складу  $A_2BO_4$  з структурою  $K_2NiF_4$ . Дослідження показали, що складні оксиди складу  $A_2BO_4$  структури типу  $K_2NiF_4$  утворюються у випадках, якщо середній іонний радіус катіонів А знаходиться в межах  $0,1 \leq r_A \leq 0,19$  нм, а катіонів В -  $0,05 \leq r_B \leq 0,12$  нм [10, 11]. Фактор толерантності Гольдшідта складних оксидів складу  $A_2BO_4$  знаходиться у межах  $0,85 \leq t \leq 1,02$ .

### 1.1.3. Фази Руддлесдена–Поппера в системі La-Ni-O

Перовськітоподібні сполуки складу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  називають фазами Руддлесдена-Поппера (ФРП), в честь їх перших дослідників [12]. Структура цих фаз утворюється з пакетів типу А та блоків типу R1.

Пакети А складаються з n-шарів октаедрів  $-BO_6$ , а блоки R1 являють собою фрагменти структури типу NaCl  $-AO$ -[13], або у загальному вигляді:



У випадку  $n = \infty$  отримуємо структуру перовськіту  $LaNiO_3$ . При  $n = 1$  для нікелатів лантану отримуємо сполуки, структура яких складається з шарів  $LaO-LaNiO_3$ , або  $La_2NiO_4$ . При заміщенні кожного третього або четвертого шару  $LaNiO_3$  на шар  $LaO$  утворюються сполуки  $La_3Ni_2O_7$  ( $n = 2$ ) та  $La_4Ni_3O_{13}$  ( $n = 3$ ) [14, 15]. Сполуку типу  $La_5Ni_4O_{10}$  ( $n = 4$ ) в літературі не

описано. Будову елементарних комірок ФРП, які відповідають структурам  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  та  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{13}$  наведено рис. 1.3.

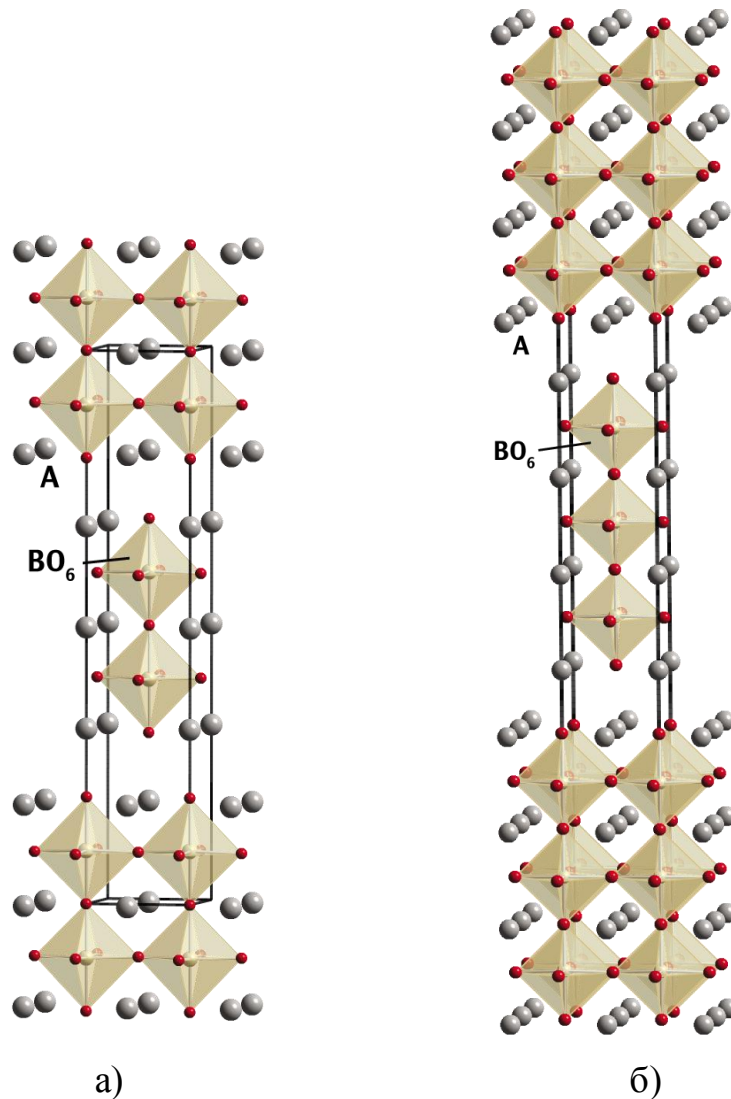


Рисунок 1.3 – Структура ФРП  $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$  (а) та  $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$  (б) [8].

Більшість складних оксидів відносяться до бертолідів, тобто не мають постійного складу. В залежності від методу синтезу композицій змінюється стехіометрія зразків, розміри мікрокристалів, характер і вміст дефектів кристалічної решітки, структура і площа поверхні. Виходячи з того, що всі ці характеристики отриманих матеріалів в значній мірі впливають на їх фізико-хімічні властивості, спосіб одержання оксидів визначає можливість застосування складних оксидів у тій чи іншій сфері науки і техніки.

## 1.2. Методи синтезу складних оксидів з перовськітоподібною структурою.

Найбільш простий і широко розповсюджений метод синтезу складних оксидів - метод керамічної технології. Власне, вивчення системи La-Ni-O і почалося в 1958 році, коли Рабено і Екерлін твердофазним методом з оксидів лантану і нікелю вперше отримали  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [16].

Суть методу полягає в тому, що вихідні речовини, переважно оксиди чи карбонати металів, змішують в необхідних пропорціях, механічно подрібнюють і відпалюють отриману шихту впродовж декількох годин чи навіть діб. Для підвищення рухливості мікрочастинок і зменшення агрегування використовують так зване вологе подрібнення з водою, ізопропіловим чи метиловим спиртом [17].

Після цього застосовується повторне механічне подрібнення, пресування в таблетки та відпал в атмосфері кисню, водню, інертних газів, тощо.

Основні недоліки цього методу – тривала механічна і термічна обробка, великі енергетичні витрати, невисока гомогенність отриманих композицій.

Ці недоліки усунуті в методах синтезу, основаних на хімічній гомогенізації компонентів, що полягають у змішуванні розчинних солей у воді та інших розчинниках і виділення шихт із розчинів за допомогою різних методів.

Метод випаровування полягає у випаровуванні розчинних солей металів (нітратів, ацетатів), розкладі шихти і прожарюванні отриманих оксидів при необхідній температурі. Як варіація цього методу – для піролізу суміші солей і термічної обробки використовують мікрохвильове випромінювання [18].

Метод імпульсного лазерного випаровування використовує потужний лазерний промінь для видалення розчинника з реакційного середовища [19].

У золь-гель методі розчини нітратів, ацетатів, форміатів, цитратів перетворюють в золі чи гелі, видаляють з реакційного середовища розчинник і піддають одержану шихту термічній обробці. Золь-гель метод забезпечує високу гомогенність зразків при відносно невеликій температурі і значно меншому часу прожарювання ніж у керамічному методі [20, 21]. Основним недоліком золь-гель методу є утворення відносно термічно стабільних карбонатів і оксокарбонатів лужноземельних металів.

Цитратний або метод Печіні базується на здатності цитратної кислоти утворювати хелатні комплекси з іонами металів і поліконденсації з багатоатомними спиртами (наприклад, з етиленгліколем) при нагріванні до 100 - 140°C. При подальшому нагріванні до 200°C полімеризація призводить до утворення полімерного гелю з включеними в нього молекулами цитратів. При нагріванні вище 400°C починаються процеси окиснення і піролізу полімерної матриці, що призводить до утворення рентгеноаморфного оксидного або карбонатного прекурсора. Подальша термічна обробка цього прекурсора дозволяє отримати потрібний матеріал з високим ступенем однорідності і дисперсності [22, 23].

Гліцин-нітратний синтез полягає у самочинній взаємодії нітратів металів з гліцином при підігріванні реакційного середовища [24].

Метод розпилювальної сушки базується на швидкісному випаровуванні розчинника при диспергуванні суміші нітратів чи ацетатів у високотемпературний потік газу-носія. Найбільш істотним недоліком цього методу є досить висока леткість деяких солей (купрум, літій та ін.) при високих температурах [25, 26].

Піроліз аерозолів полягає в ультразвуковому розпиленні суміші солей до утворення туману і переносі його газом носієм у високотемпературну реакційну камеру, де відбувається миттєвий розклад солей. Утворена шихта

осідає на фільтрі при виході потоку із зони розкладу. Метод досить складний у лабораторних умовах, до того ж необхідно видаляти вуглекислий газ в реакційній камері для запобігання утворення карбонату барію [27, 28].

Кріохімічний метод подібний до попереднього і полягає у швидкому заморожуванні тонкорозпиленого розчину солей і наступного сублімаційного видалення розчинника. Для максимальної гомогенізації матеріалу розчин розпилюють на охолоджену до температури рідкого нітрогену металеву пластину [29, 30].

Метод сумісного осадження компонентів полягає у взаємодії розчину солей металів з розчином осаджувача. Як осаджувач можуть бути використані гідроксиди і карбонати амонію та лужних металів або оксалатна кислота та її солі. Додавання спирту в реакційну суміш призводить до утворення більш високодисперсного продукту завдяки висолуючому ефекту.

При виборі осаджувача необхідно враховувати різницю у добутках розчинності солей металів, що може призвести до нерівномірного осадження іонів металів. Також треба приймати до уваги можливість утворення комплексних сполук (наприклад, амоніакатів нікелю і т.п.), що у деяких випадках може призвести до неповного осадження іонів металів [31, 32].

## 1.2. Синтез і властивості нікелату лантану $\text{LaNiO}_3$ .

Експериментально визначено існування сполук ряду  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, \infty$ ) [33, 34] які відносяться до фаз Руддлсдена-Поппера. На рис 1.4 зображена фазова діаграма системи La-Ni-O.

Найбільш широко вивчено композиції загального складу  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  і  $\text{LaNiO}_3$ , які досить просто синтезувати з оксидів лантану і нікелю [35, 36].

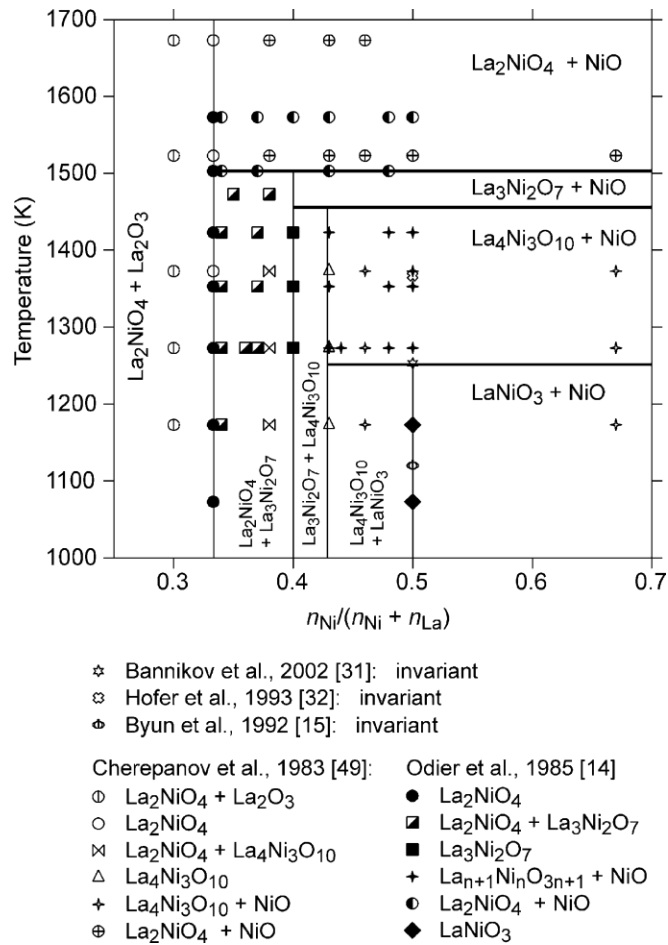


Рисунок 1.4 – Фазова діаграма системи La-Ni-O [37].

Найбільш стійкі серед полінікелатів:  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  і  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ . Зразки складу  $\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$ , отримані за керамічною технологією, згідно з даними електронної мікроскопії і рентгенівської дифрактографії, не мають дальнього порядку і за будовою схожі на  $\text{LaNiO}_3$ .

$\text{LaNiO}_3$  утворюється з суміші оксидів  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  і  $\text{KClO}_3$  в молярному співвідношенні 1:2:1.5 при  $T = 950^\circ\text{C}$  і тиску 60 Кбар нагріванням впродовж 12 хвилин в платиновій капсулі.  $\text{KCl}$  відділяють промивкою дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони, після чого шихту витримували при  $T = 500^\circ\text{C}$  і тиску кисню 4 Кбар впродовж 48 годин.

Повідомляється про синтез  $\text{LaNiO}_3$  при прожарюванні в потоці повітря стехіометричної суміші  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  та  $\text{NiO}$  з  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  як флюсу [38] і при термічному розкладі нітратів лантану та нікелю при  $600^\circ\text{C}$  [39].

В цитратному золь-гель методі синтезу використовуються оксид лантану і нітрат нікелю [40]. На рис.1.5 показано зміну рентгенівських дифрактограм від температури прожарювання. Показано, що для формування чистого  $\text{LaNiO}_3$  достатньо температури  $700^\circ\text{C}$ .

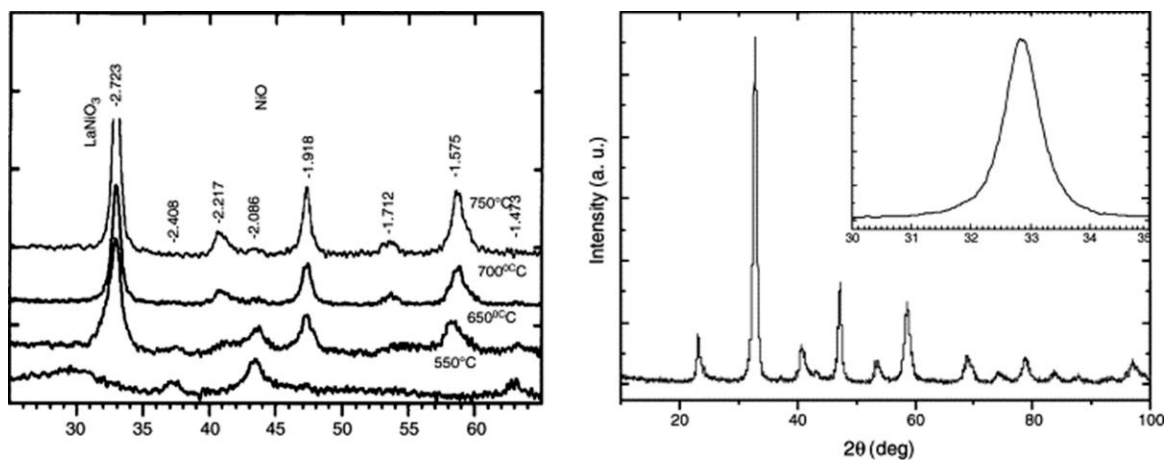


Рисунок 1.5 – Зліва – зміна рентгенівських дифрактограм  $\text{LaNiO}_3$  при різних температурах прожарювання. Зправа - дифрактограма зразка  $\text{LaNiO}_3$  з температурою прожарювання  $700^\circ\text{C}$

Розклад нітратів лантану та нікелю за допомогою мікрохвильового опромінення  $2,45\text{ GHz}$  дозволяє отримувати  $\text{LaNiO}_3$  вже за 10 хв експозиції [41].

Отримано катіон-дефіцитну композицію  $\text{La}_{0,9}\text{NiO}_{3-\delta}$  шляхом розкладу суміші нітратів лантану і нікелю з мочевиною і наступною термічною обробкою шихти при  $750^\circ\text{C}$  [42].

Показано, що всі сполуки складу  $\text{LaNiO}_3$  навіть після тривалого прожарювання в кисні мають невеликий катіонний дефіцит [43].

На рис. 1.6 показано дані термогравіметричних досліджень втрати ваги  $\text{LaNiO}_3$  при різних температурах на повітрі.  $\text{LaNiO}_3$  стійкий до  $980^\circ\text{C}$ , при вищих температурах розкладається за схемою:



При температурі понад  $1200^\circ\text{C}$   $\text{LaNiO}_3$  розкладається на вихідні оксиди.

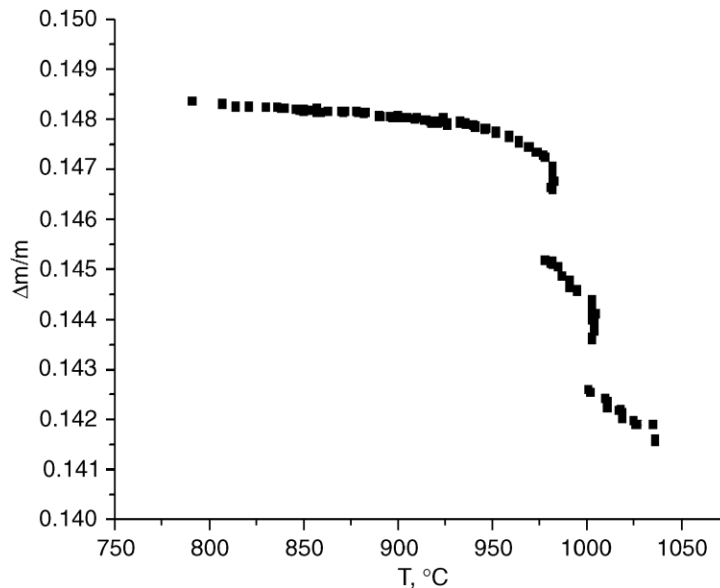


Рисунок 1.6 – Втрата ваги у  $\text{LaNiO}_3$  при різних температурах [44].

Рентгенографічно, за методом порошку, встановлено, що  $\text{LaNiO}_3$  має ромбоєдричну симетрію; просторова група  $D_{3d}^6$ . Параметри елементарної комірки  $a=0,5393$  нм;  $\gamma=60,48^\circ$ . Координаційний поліедр нікелю - октаедр  $[\text{NiO}_6]$  дещо зменшений вздовж осі С, середня міжатомна відстань -NiO-дорівнює 0,194 нм. При температурі  $940^\circ\text{C}$  у  $\text{LaNiO}_3$  спостерігається поліморфний перехід, що супроводжується зміною симетрії від ромбоєдричної до кубічної [45].

В  $\text{LaNiO}_3$  спостерігається залежність магнітної сприйнятливості від температури характерна для металів,  $\mu_{\text{ef}} = 1,75$  [46].  $\text{LaNiO}_3$  також має металічний характер електричної провідності [47].

На рис 1.7 показано залежність електричної провідності нікелатів лантану, різка зміна кривої вказує на початок розкладу композицій

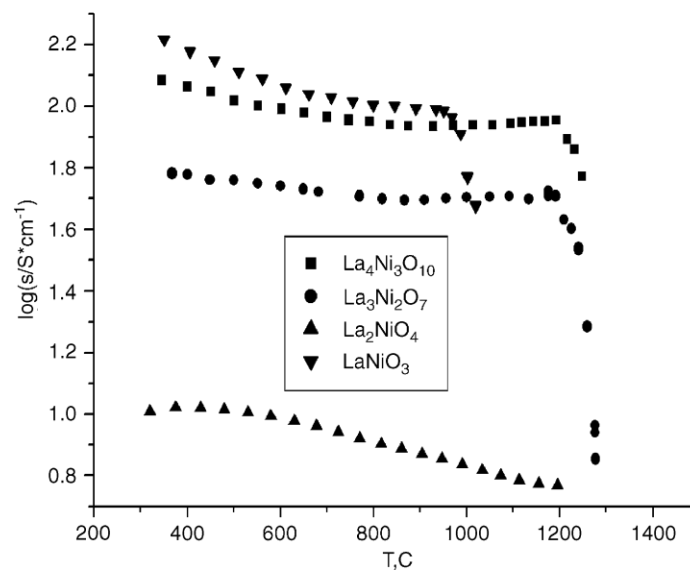


Рисунок 1.7 – Електрична провідність нікелатів лантану [44].

### 1.3. Синтез і властивості нікелату лантану La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>.

La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> утворюється при температурі понад 1000°C з сумішей оксидів. Шихту розтирають в агатовій ступці до розмірів частинок 0,25 - 1 мкм, під тиском 1100 - 1300 кг/см<sup>2</sup> пресують таблетки та відпалюють в платиновому тиглі впродовж 30-40 годин при T = 1100 - 1300°C [48].

При цьому вихідні оксиди лантану та нікелю або аналізували на вміст металів, або нагрівали до температури 1000°C для отримання вагової форми. В керамічному методі також можливо використання карбонатів лантану та нікелю.

Вивчення кінетики взаємодії оксидів лантану та нікелю показало, що утворення La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> з помітною швидкістю починається при 800°C. Встановлено, що в тоці азоту реакція йде швидше, ніж на повітрі. Енергія активації процесу дорівнює 117,15 КДж/моль. Показано, що введення 1% Li<sub>2</sub>O в шихту знижує енергію активації приблизно на 30 КДж/моль. Добавки 1% Li<sub>2</sub>O, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> підвищують ступінь взаємодії оксидів.

Мікротвердість  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , яка має значення приблизно 8500 мПа збільшується в два рази при додаванні  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [49].

Інший метод синтезу  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  полягає в термічному розкладі нітратів лантану та нікелю при  $T=800-1000^\circ\text{C}$  [50]. Суміші солей, взяті в заданих пропорціях нагрівали на повітрі до  $850 - 900^\circ\text{C}$  і витримували при цій температурі 2 - 4 години. Потім спік перетирали в агатовій ступці і повторно відпалювали на повітрі при  $950 - 1000^\circ\text{C}$  впродовж 5 - 8 годин. Згідно з термографічними дослідженнями, розклад нітратів практично закінчується при  $700^\circ\text{C}$ , але при цьому взаємодія оксидів відбувається не повністю і, підвищуючи температуру термічної обробки до  $1000^\circ\text{C}$ , отримують чистий продукт  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . За даними кінетичних досліджень, розклад нітратної шихти має дифузійний характер.

Метод сумісного осадження компонентів вигідно відрізняється від керамічного: 1) зменшується час термічної обробки; 2) зменшується температура відпалювання; 3) збільшується однорідність продуктів. Співосадження лантану та нікелю оксалатною кислотою проводили у водно-спиртовому розчині нітратів металів [51]. В подальшому суміш співосаджених оксалатів лантану та нікелю піддавалась термічній обробці у інтервалі температур  $800 - 900^\circ\text{C}$ .

Іншим можливим осаджувачем є гідроксид натрію. Автори [52] синтезували  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  шляхом сумісного осадження гідроксидів лантану та нікелю при  $\text{pH} = 10$ . Добутий осад промивали водою і прожарювали при температурі  $800 - 1550^\circ\text{C}$ .

Повідомляється про можливість використання  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  як осаджувача. Оптимальні умови осадження іонів металів  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{La}^{3+} + \text{Ni}^{2+}] = 1,5 - 1,75$ . Встановлено, що утворення  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  починається вже при  $700^\circ\text{C}$  [53].

$\text{La}_2\text{NiO}_4$  – речовина чорного кольору, розчиняється в концентрованих та розбавлених соляній, азотній, оцтовій кислотах, погано розчиняється у фтороводневій кислоті, стійкий при довгому кип'ятінні у воді та розчинах

лугів [54]. Серед фізико-хімічних властивостей, слід зазначити, що  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  конгруентно топиться при  $1750^\circ\text{C}$  [55].

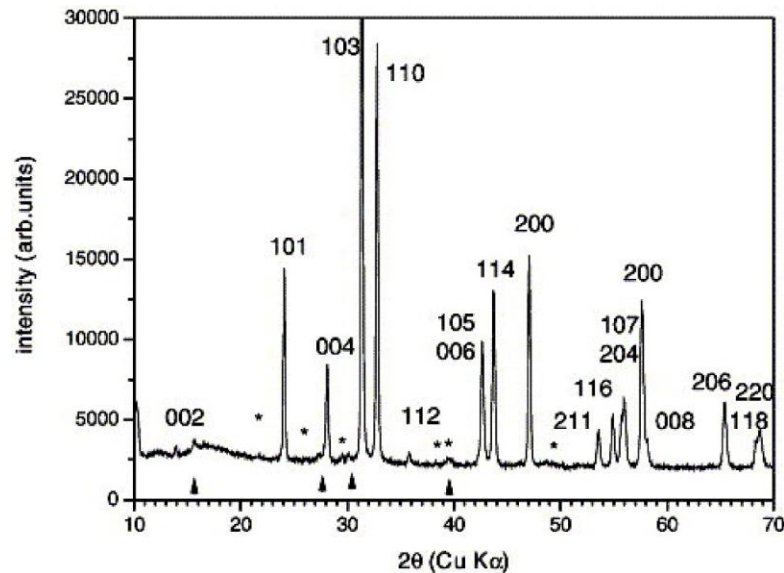


Рисунок 1.8 – Рентгенограма порошку  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Зірочками вказані незначні домішки оксиду лантану і стрілками – слабкі  $k_\beta$  відбиття [56].

Рентгенографічно (метод порошку) встановлено, що  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  після 30-40 годин відпалювання (твердофазний метод з суміші оксидів) однофазний та має структуру типу  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Типова рентгенограма тетрагонального  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  показана на рис.1.8.

Параметри комірки  $\text{La}_2\text{NiO}_4$   $a = 0,3864(3)$  нм,  $c = 1,263(1)$  нм  $z = 2$ , просторовий тип решітки  $I4/mmm$ . Координати атомів:  $2\text{Ni}$  в  $000$ ;  $4\text{La}$  в  $00z$ ,  $00z$ ;  $4\text{O}$  в  $00z$ ;  $4\text{O}$  в  $1/200$ ;  $01/20$ .  $\text{NiO}_6$ -октаедри фактично представляють собою квадрат в екваторіальній площині, доповнений двома атомами кисню, що знаходяться на досить значній відстані (довжина зв'язку  $\text{Ni-O}$   $0,1934$  і  $0,2242$  нм) [57].

$\text{La}_2\text{NiO}_4$  може утворювати тверді розчини з  $\text{NiO}$  [58]

Ромбічна форма  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  отримана відновленням тетрагонального  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  в атмосфері  $\text{CO}+\text{CO}_2$  при  $T=1000^\circ\text{C}$  [59]. Просторова група  $Pncb$ :

$a = 0,5468$  нм;  $b = 0,5535$  нм;  $c = 1,2547$  нм. Подібно до тетрагональної модифікації, ромбічна представляє собою гетерополітип з чередуванням вздовж напрямку [001] шарів з  $\text{NiO}_6$  октаедрів (структурний тип перовськіту) і  $\text{LaO}$  (структурний тип  $\text{NaCl}$ ). За рахунок кооперативного зміщення атомів лантану і кисню частина октаедрів  $\text{NiO}_6$  значно витягнуті вздовж осі [001] ( $d(\text{Ni-O})$  аксіальне рівне  $0,245$  нм;  $d(\text{Ni-O})$  екваторіальне рівне  $0,186$  нм, а інша частина октаедрів  $\text{NiO}_6$  дещо зтиснуті вздовж напрямку [001] ( $d(\text{Ni-O})$  аксіальне рівне  $0,218$  нм;  $d(\text{Ni-O})$  екваторіальне рівне  $0,204$  нм).

Повідомляється, що ромбічна модифікація не стабільна і необернено переходить на повітрі при  $450^\circ\text{C}$  в тетрагональну форму. Навіть невелика кількість надлишкового кисню сильно дестабілізує ромбічну модифікацію [60].

Моноклінна форма  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  добута відпалюванням тетрагональної при  $1470$  К впродовж 48-72 годин в атмосфері  $\text{CO}_2$  [61]. В цій сполучі вміст надлишкового кисню приблизно рівний нулю, навіть незначна кількість  $\text{Ni}^{3+}$  сильно дестабілізують цю модифікацію. Параметри моноклінної решітки:  $a = 0,388$  нм;  $b = 0,389$  нм;  $c = 1,252$  нм;  $\beta = 90,37^\circ$ . Моноклінні зразки швидко досягають надлишку кисню після експозиції на повітрі і переходять в тетрагональну форму.

При надвисокому тиску ( $P = 0\div 50$  ГПа) відношення  $c/a$  тетрагональної гратки  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  зменшується при постійному об'ємі [62] і, на відміну від  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , нікелат лантану не розкладається.

Залежність параметрів кристалічної решітки тетрагонального  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  від температури виявляє аномалію при  $T = 500$  К, що пов'язано з переходом напівпровідник $\leftrightarrow$ метал [61]. Характерно, що температурна залежність об'єму елементарної комірки аномалії не виявляє. Вище  $560$  К  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  має просторову групу  $P4/nct$ , яка є одною з підгруп  $I4/mmm$ . Параметри елементарної комірки  $a = 0,5464$  нм;  $c = 1,2672$  нм.

Термограми виявляють при 560 К екзотермічний ефект разом з різким підвищенням ваги, що може означати адсорбцію кисню нікелатом лантану з газової фази. Надлишок кисню після цього становив приблизно 0,1 мольних долей, надлишкові атоми розташовуються в тетраедричних положеннях  $4b(3/4;1/4;3/4)$ , які розташовані між подвійними лантановими шарами.

Виміри стандартної вільної енергії Гіббса утворення  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  із елементів:  $\Delta G(\text{кДж/моль}) = -2029310 - 17,61T \lg T + 413,9$  ( $1073 < T, \text{К} < 1473$ ), з оксидів:  $\Delta G(\text{кДж/моль}) = 25568 - 30,18T$  [63]. Значення ентальпії утворення  $\Delta H_{298}^\circ = -2103,7$  Кдж/моль. Серед фізико-хімічних властивостей, слід зазначити, що  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  топиться конгруентно при  $1750^\circ\text{C}$ .

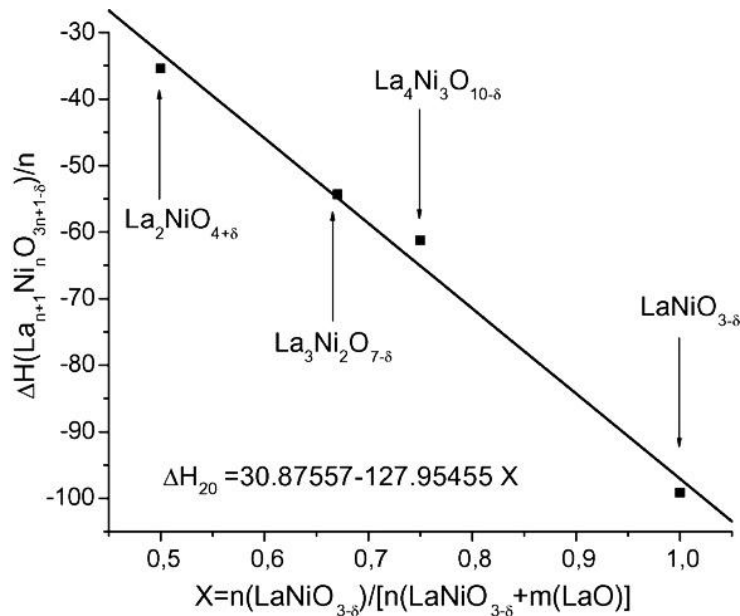


Рисунок 1.9 – Зміна ентальпії утворення ФРП на один моль іонів лантану в залежності від кількості перовськітних шарів у сполуках [63].

На рис. 1.9 наведено зміну ентальпії утворення ФРП на один моль іонів лантану в залежності від кількості перовськітних шарів у сполуках.

Для  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  фактор толерантності  $t = 0,88 < 1$ . Низьке значення  $t$  викликає подовження зв'язків La-O і стиснення Ni-O. Відстань Ni-O-Ni в  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  на 8% коротша, ніж в NiO. Ця деформація призводить до трансформації  $d_{x-y}^2$ -орбіталей в делокалізовані-електронні орбіталі  $\sigma_{x-y}^2$ ,

при цьому  $d_z^2$ -орбіталі, направлені на найближчі іони по осі  $c$ , залишаються незмінними (Рис. 1.10) [64].

При високих температурах  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  підпорядковується закону Кюрі-Вейсса з константою Кюрі, типовою для  $S=1$  стану октаедричного нікелю. Однак, нижче 200 К відбувається зміна константи Кюрі, вона стає більш характерною для  $S = 1/2$  стану [65]. Цю трансформацію можна пояснити тим, що при низькій температурі існує антиферомагнітне упорядкування, при якому відбувається розщеплення  $\sigma_x^2 - \sigma_y^2$ -електронів через утворення зарядово-площинних хвиль.

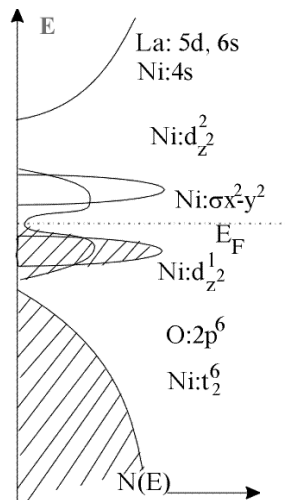


Рисунок 1.10 – Схема будови електронних рівнів  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

В  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , як і в інших подібних оксидах вершина  $\text{O}^{2-} 2p^6$ -орбіталі і низ РЗЕ- $5d, 6s$  разом з нікелевими  $4s$ -орбіталами розділені широкою, більш як 4 eV, енергетичною щільною, при цьому  $4f$ -рівень розташований вище  $5d, 6s$ -рівня (Рис. 1.10). Рівень Фермі розташований між  $\text{O}^{2-} 2p^6$  і  $\text{La-}5d, \text{Ni-}4s$  орбіталами.  $d_z^2$ -рівень знаходиться нижче рівня Фермі та має значення на 2-3 eV нижче від незайнятого  $d_z^2$ -рівня, що знаходиться вище рівня Фермі. Стиснення Ni-O зв'язку в базовій площині підвищує енергію  $\sigma_x^2 - \sigma_y^2$ -орбіталі відносно  $2p^6$ - $\text{O}^{2-}$ . В  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  переносу електронів  $\sigma_x^2 - \sigma_y^2$ -орбіталей сприяють іони  $\text{Ni}^{3+}$ , кореляція між вмістом цих іонів і провідністю обумовлена тим,

що електронні стани пов'язані з  $\text{Ni}^{3+}$  іоном взаємодіють з делокалізованими станами в  $d_{x^2-y^2}$  орбіталях (при цьому з локалізацією  $d_z^2$ -орбіталей іони  $\text{Ni}^{3+}$  так сильно не пов'язані) [66].

До 500 К нікелат лантану проявляє напівпровідникові властивості, вище цієї температури спостерігається перехід напівпровідник→метал. Підвищення вмісту надлишкового кисню знижує критичну температуру цього переходу. В температурному інтервалі 150 - 300 К функція логарифму провідності  $\lg \sigma$  від  $1000/T$  проявляє лінійний характер, рівномірно збільшуючись з температурою. Провідність при 300 К складає порядку 0,025 ом-см, енергія активації  $\Delta E_a = 0,092-0,005$  eV. Після відновлення сумішшю CO і  $\text{CO}_2$  при  $1000^\circ\text{C}$ , провідність зразків зменшується, енергія активації підвищується до 0,12 eV. Після максимального видалення  $\text{Ni}^{3+}$  провідність при 300К зменшувалась в 1000 раз [67].

Магнітні властивості  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , як і електричні, сильно залежать від електронного стану іону нікелю. Так як  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  представляє собою двомірний антиферромагнетик, то виходячи з подібної електронної будови та однакових структур, слід чекати антиферромагнітних властивостей і в нікелати лантану, що й спостерігається [68, 69]. В  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  антиферромагнетизм сильно залежить від відношення довжин зв'язку Ni-O(акс.) до Ni-O(плоч.), коли це відношення дорівнює 1,00 - 1,08, то сполука стає антиферромагнітним напівпровідником з енергією активації порядку 0,5 eV [70]. Магнітна сприйнятливість і температура Нееля  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  дуже чутливі до стехіометрії по кисню [71]. Антиферромагнітне упорядкування встановлюється при температурах Нееля 300, 68, 48 К для величин вмісту надлишкового кисню 0, 0,067, 0,077, тобто зі збільшенням вмісту тривалентного нікелю  $T_N$  зменшується, при цьому температура

трансформації структури тетрагональна→ромбічна сильно знижується з ростом  $\delta$ .

Повідомляється, що  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  з незначним вмістом  $\text{Ni}^{3+}$  при температурі близько 80 К має феромагнітну компоненту магнітної сприйнятливості, яка становить близько 8,8 % [72]. Поблизу  $T=70$  К  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  проявляє гістерезис намагніченості обумовлений структурним фазовим переходом. Нижче  $T_c$  сполука стає діамагнетиком, при цьому магнітна сприйнятливість майже пропорційна зовнішньому магнітному полю. Передбачається, що цей перехід обумовлений наявністю надпровідної фази. При 4,2 К величина діамагнітної сприйнятливості становить 0,4 % від очікуваної для ідеального надпровідника, що може бути обумовлено конкурентним вкладом від парамагнітних іонів  $\text{Ni}^{3+}$ . Надпровідність в  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  не знайдена [73, 74], але діамагнетизм сполуки при 20 К підтверджено [75, 76]. Питання про можливість прояву високотемпературних надпровідних властивостей в  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  залишається відкритим [77, 78].

ІЧ - спектри поглинання сполук  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  в області 400-600  $\text{cm}^{-1}$  мають додатні максимуми:  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  - 525, 660  $\text{cm}^{-1}$  [79, 80], які відносяться до коливань октаєдрів  $-\text{NiO}_6-$  [81].

Для  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  проведено дослідження спектрів ядерного квадрупольного резонансу  $^{139}\text{La-NQR}$  [82]. Показано, що при низьких температурах в орторомбічній модифікації проявляється магнітний пік, пов'язаний з  $\text{NiO}_2$ -площинами, який зникає вище 100 К. Застосування рентгенівської дифрактографії допомогло встановити, що при зниженні температури орторомбічна структура трансформується в низькотемпературну тетрагональну, при цьому обидві кристалографічні і магнітні структури співіснують.

Для  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  вивчено рентгенівські емісійні спектри. Встановлено, що електронна будова  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  дуже схожа на  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [83], виходячи з чого передбачається існування явища високотемпературної надпровідності в

складних нікелатах лантану. Спектри електронного парамагнітного резонансу показують широкий резонанс в інтервалі 250-450 К. Зі зменшенням температури, g-фактор, пов'язаний з  $\text{Ni}^{3+}$ , зменшується від 4 до 2,5. Нижче 250 К спектри ЕПР не спостерігаються - при цій температурі встановлюється антиферомагнітне упорядкування.

#### 1.4. Інші кисневі сполуки в системі La-Ni-O.

В системі La-Ni-O окрім  $\text{LaNiO}_3$  та  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  знайдені сполуки  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LaNiO}_2$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  та  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ .

$\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  отримано відновленням  $\text{LaNiO}_3$  в чистому водні при  $400^\circ\text{C}$ . Сполука кристалізується в моноклінній сингонії з параметрами елементарної комірки  $a = 0,78426$  нм,  $b = 0,77988$  нм,  $c = 0,74720$  нм,  $\beta = 93,859^\circ$  просторова група  $C2/c$ ,  $Z = 8$ . На рис.1.11 зображена структура моноклінної модифікації  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ . Навіть незначна зміна стехіометрії по оксигену призводить до зміни структури сполуки [84].

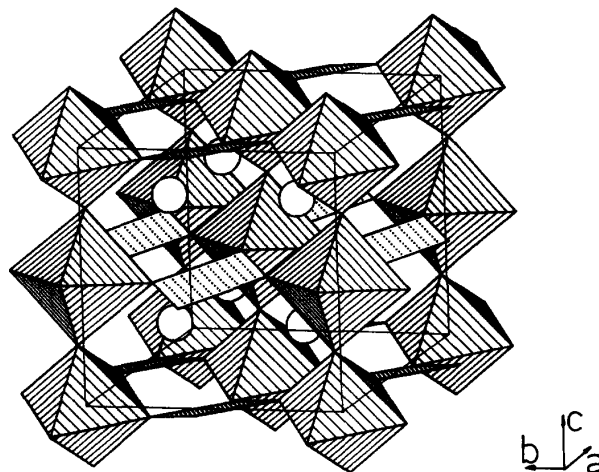


Рисунок 1.11 – Структура  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ . Октаедр -  $\text{NiO}_6$  і квадрат -  $\text{NiO}_4$ . Атом La – біле коло.

$\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  проявляє високий електричний опір. За магнітними

властивостями  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  – феромагнетик з  $T_c=230$  К.

$\text{LaNiO}_2$  отримано відновленням  $\text{LaNiO}_3$  воднем при  $600^\circ\text{C}$ . Композиція кристалізується в тетрагональній сингонії з параметрами елементарної комірки:  $a = b = 0,3966$  нм,  $c = 0,3376$  нм. На в рис.1.12 показана структура  $\text{LaNiO}_2$ . Виділена також проміжна фаза складу  $\text{LaNiO}_{2,75}$  триклінної сингонії з параметрами кристалічної ґратки  $a=1,0817$  нм,  $b=1,0995$  нм,  $c=0,7804$  нм,  $\alpha=90,28$ ,  $\beta=93,33$ ,  $\gamma=90,29^\circ$  і  $\text{LaNiO}_{2,7}$  також триклінної сингонії з параметрами ґратки  $a = 1,0831$  нм,  $b = 1,0906$  нм,  $c = 0,7813$  нм,  $\alpha = 90,80$ ,  $\beta = 93,67$ ,  $\gamma = 90,82$  [85].

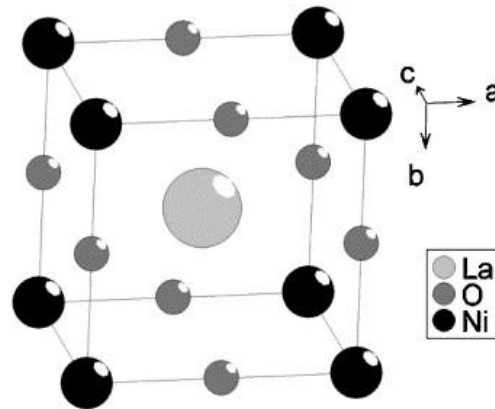


Рисунок 1.12 – Структура  $\text{LaNiO}_2$  [86].

Нікелат лантану складу  $\text{LaNi}_2\text{O}_{3,66}$  синтезовано взаємодією прекурсору  $\text{LaNiO}_3$  з  $\text{NiO}$  при температурі  $800^\circ\text{C}$  в атмосфері аргону впродовж 50 годин [87]. Сполука має ромбічну структуру типу  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  з параметрами кристалічної ґратки  $a = 0,388$  нм,  $b = 0,998$  нм,  $c = 0,981$  нм.

#### 1.4. Фази Руддлсдена-Поппера.

Полінікелати  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  і  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  отримані при термічній обробці сумішей  $\text{La}_2\text{O}_3$  і  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  з мольними співвідношеннями 3 : 2 і 4 : 3,

відповідно [88] Для синтезу  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  шихту відпалювали впродовж 5 годин при  $1150^\circ\text{C}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  - 12 годин при  $1080^\circ\text{C}$ .

Повідомляється, що формування структури  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  відбувається через утворення проміжної фази  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , а  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  через  $\text{LaNiO}_3$  [89].

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  добуто розпиленням водного розчину нітратів в печі при  $1000^\circ\text{C}$ . Шихту прожарювали при  $1150^\circ\text{C}$  впродовж 30 годин на повітрі і 24 годин в кисні при  $1150^\circ\text{C}$  [90].

Утворена композиція складу  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6,92}$  при кімнатній температурі має орторомбічну просторову групу  $Fmmm$  (Рис. 1.13).

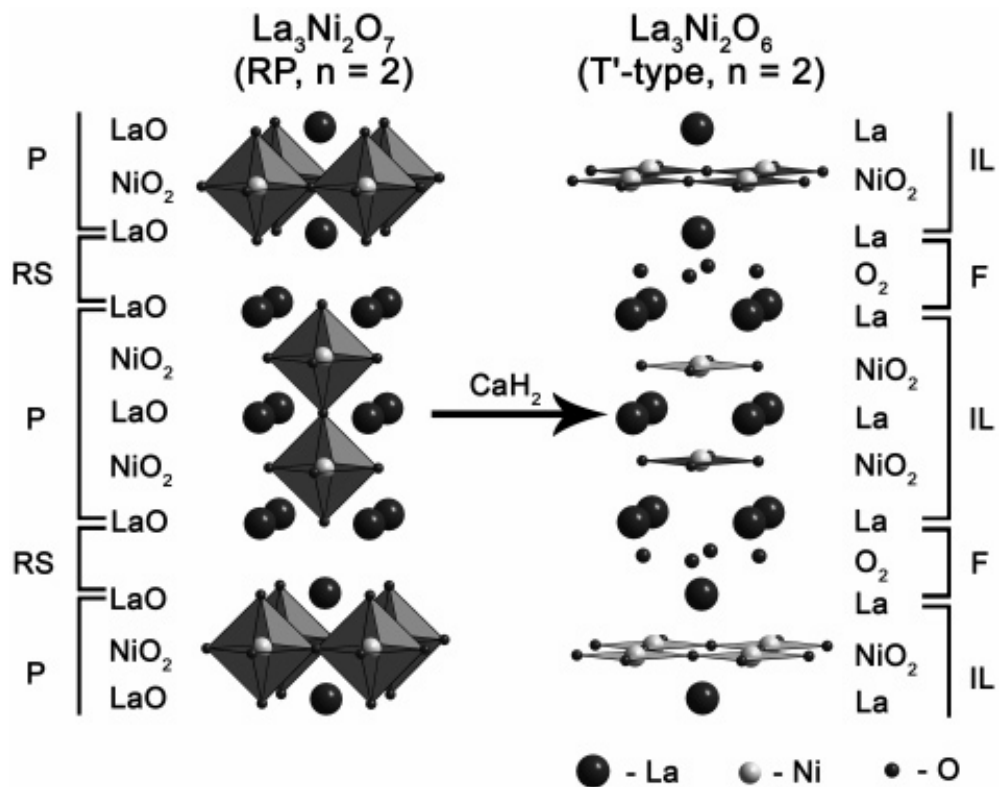


Рисунок 1.13 – Структура  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  і  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$  [93].

Дослідження параметрів структури  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  при охолодженні до 20 К показали, що зі зменшенням температури параметри ґратки  $a$  і  $c$  зменшуються, параметр  $b$  залишається практично незмінним [91]. Експозиція  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6,92}$  при тиску кисню 7 ГПа і температурі  $500^\circ\text{C}$  призводить до утворення орторомбічного стехіометричного  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ . При



На відміну від оксиген-дефіцитних фаз з незначною електричною провідністю,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  має температурну залежність електропровідності характерну для металів.

Оксиди складу  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  мають просторову групу  $Cmca$  (див. рис.1.16), параметри ромбічної комірки  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  складають  $a = 0,5415$  нм,  $b = 0,5465$  нм,  $c = 2,797$  нм [95].

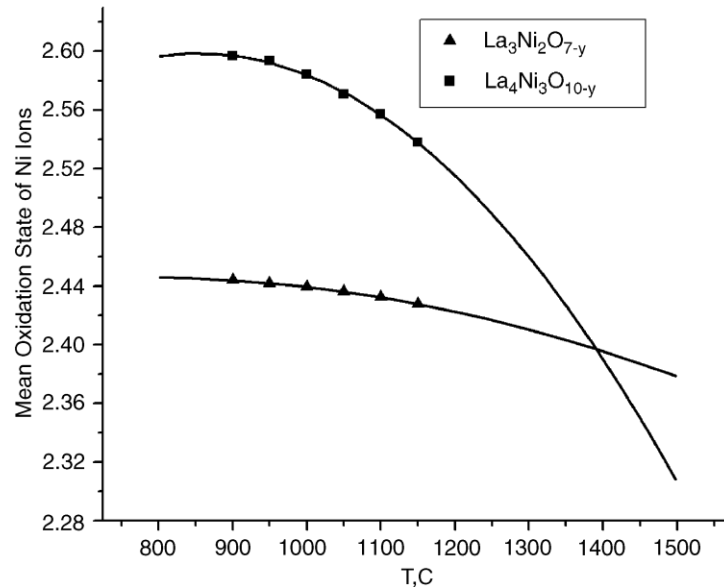


Рисунок 1.15 – Зміна ступеню окиснення нікелю в  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  і  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  в залежності від температури прожарювання зразків.

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  має металічний тип електропровідності [94].

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , синтезований цитратним методом, практично стехіометричний. Зазначається, що зразки отримані нітратним методом мають в своєму складі меншу кількість нестехіометричного кисню. Відповідно, електропровідність зразків, отриманих цитратним методом - дещо більша [95].

В залежності від температури прожарювання,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  і  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  мають різну стехіометрію по оксигену. На рис. 1.15 показано ступінь окиснення нікелю в цих сполуках, як функцію температури [44].

Відновлення  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  в струмені гідрогену при температурі від 350 до 325°C впродовж 100 год призводить до утворення тетрагонального  $I4/mmm$   $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ ,  $a = 0,39708$  нм і  $c = 2,61057$  нм (рис.1.16) [96].

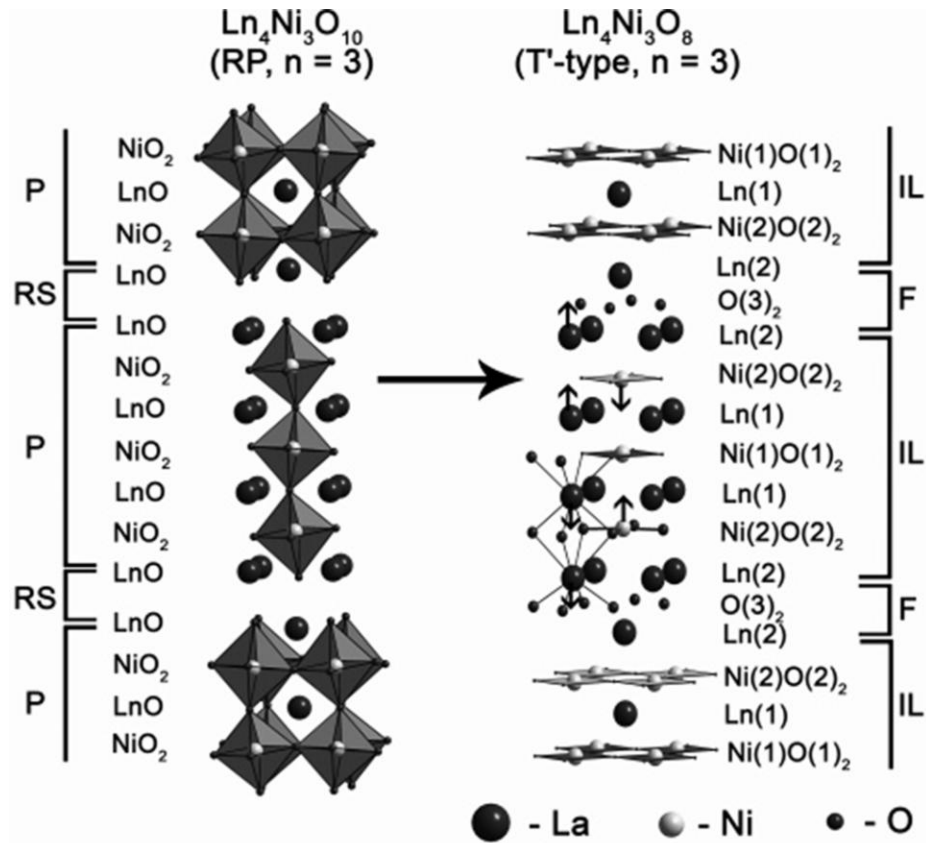


Рисунок 1.16 – Структура ромбічного  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  і тетрагонального  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$  ( P - перовськіт, F - флюорит, RS - структура типу кам'яної солі, стрілками показано зсув атомів) [96].

Електрохімічне окиснення  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  у водному розчині гідроксиду калію призводить до утворення насичених киснем зразків  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,12}$  [97].

Проведені дослідження показали, що збільшення вмісту кисню не призводить до змін параметрів кристалічної ґратки. Це вказує на локалізацію надлишкового кисню в пустотах кристалічної ґратки. При збільшенні вмісту кисню у зразках  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  електричний опір зразків зменшується.

Зроблено спробу отримати полінікелат складу  $\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$  за допомогою термічної обробки суміші простих оксидів при  $1050^\circ\text{C}$  впродовж 24 годин. Але за даними електронної спектроскопії, композиція не має дальнього порядку і, згідно з результатами рентгенографічних досліджень, більше схожа на  $\text{LaNiO}_3$  [88].

### 1.7. Дослідження ізоморфного заміщення в нікелатах РЗЕ.

Ізоморфному заміщенню в нікелатах РЗЕ присвячена велика кількість робіт, що пов'язано з наявністю в заміщених сполуках цінних фізико-хімічних властивостей. Найбільш широко досліджена система  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) з метою пошуку резистивних і електродних матеріалів [98].

Система  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  привертає також увагу дослідників завдяки можливій надпровідності [99], проте явища високотемпературної надпровідності в даних системах так і не було виявлено до цього часу.

За даними рентгенофазових досліджень [100], області гомогенності у композиціях  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  становлять  $0 \leq x \leq 0,6$  для Ca,  $0 \leq x \leq 1,5$  для Sr і  $0 \leq x \leq 1,1$  для Ba.

Вивчення електропровідності вищенаведеної системи проведено авторами [101, 102]. Показано, що питомий опір зразків з  $x = 0,2$  ( $\text{M}=\text{Ca}$ ) мінімальний, в стронцій-вмісних зразках опір збільшується до  $x = 0,5$ , потім зменшується, з ростом вмісту барію електропровідність композицій збільшується. Крім того, зі збільшенням вмісту замісників відбувається збільшення від'ємного значення коефіцієнту термо-ЕРС.

На прикладі  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  показано, що температура переходу напівпровідник-метал зменшується від 690 К ( $x = 0$ ) до 20 К ( $x = 1,12$ ) [103].

Відмічається, що при значному вмісті барію (вище  $x=0,8$ ), зразки мають металічний блиск і високу питому густину, але при тривалому зберіганні на повітрі вони розсипаються, що обумовлюється присутністю

значної кількості аніонних вакансій. Так, концентрація тривалентного нікелю зростає при заміщенні від 0,6% для  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  до 25,3% (повинно бути 50%) для  $\text{LaBaNiO}_{4-\delta}$  [104, 105].

Досліджено ізоморфне заміщення в системі  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{NiO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [106]. Рентгенографічно (за методом порошку) та термографічно встановлено, що в цих системах, внаслідок заміщення лантану на лужноземельні метали, заряд компенсується утворенням вакансій в кисневих позиціях. За цією причиною, область гомогенності системи знаходиться в інтервалі порядку 0,1%.

У системі  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) в невеликому інтервалі досліджено ізоморфне заміщення [107]. Навіть незначна кількість замісника призводить до зміни симетрії зразків і появи на рентгенограмах оксиду нікелю, таким чином тверді розчини в системі не утворюються.

Композиції  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  з  $x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 1,0$  були добути золь-гель методом [108]. Нітрати металів в суміші з лимонною кислотою випаровували і прожарювали при  $1100^\circ\text{C}$  впродовж 6 годин. За даними порошкової рентгенографії, зразки вже при  $x = 0,3$  містили оксид нікелю.

### 1.8. Нікелати металів підгрупи лантаноїдів.

Композиції загального складу  $\text{LnNiO}_{3-\delta}$  утворюються всіма лантаноїдами з суміші оксидів  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  при  $T=950^\circ\text{C}$  в атмосфері кисню (або додаванням окисника, наприклад  $\text{KClO}_3$ ) за виключенням церію, празеодиму і тербію [109, 110]. Показано, що ці сполуки можуть бути віднесеними до орторомбічної решітки.

Дослідження оксигенної стехіометрії показали, що сполуки складу  $\text{LnNiO}_{3-\delta}$  навіть після тривалого прожарювання в кисні мають невеликий катіонний дефіцит [111].

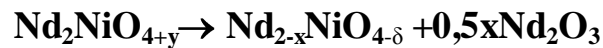
При  $T=800^\circ\text{C}$  на повітрі  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$  та  $\text{NdNiO}_{3-\delta}$  розкладаються за схемою:



Всі інші нікелати  $\text{LnNiO}_{3-\delta}$  (Ln - Y, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) при температурі вище  $800^\circ\text{C}$  розкладаються до оксидів [112]:

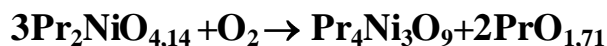
Відновленням  $\text{NdNiO}_{3-\delta}$  за допомогою гідриду натрію синтезований  $\text{NdNiO}_{2,03}$  сполука має тетрагональну структуру, просторова група  $P4/mmm$ ,  $a = 0,39208$  нм,  $c = 0,32810$  нм [113].

Сполуки складу  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  відомі лише для чотирьох елементів La, Pr, Nd і Gd.  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  синтезовані термічною обробкою сумішей оксидів, впродовж 30-40 годин при  $T = 1100-1300^\circ\text{C}$ .  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  містить незначну кількість оксиду неодиму, що може вказувати (зважаючи на відсутність оксиду нікелю) на диспропорцію з утворенням нестехіометричного нікелату  $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  [114].



$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  і  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  кристалізуються в моноклінній сингонії з параметрами елементарної комірки  $a = b = 0,384$  нм,  $c = 1,243$  нм,  $\gamma = 90,4^\circ$  і  $a = b = 0,383$  нм,  $c = 1,239$  нм,  $\gamma = 90,7^\circ$  [115]. При температурах 724К і 834К, відповідно,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  і  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  переходять в тетрагональні модифікації з параметрами  $a = 0,3841$  нм,  $c = 1,259$  нм і  $a = 0,3835$  нм,  $c = 1,257$  нм [116]. Ентальпія переходу моноклінна  $\rightarrow$  тетрагональна складає 2,92 і 2,90 Дж/г відповідно. При температурі нижче 121К структура  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  знову переходить в низькотемпературну тетрагональну [117].

Термічна обробка  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  в атмосфері кисню при  $850^\circ\text{C}$  призводить до його розкладу [118]:



ІЧ - спектри поглинання сполук  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  в області  $400-600$   $\text{cm}^{-1}$  мають максимуми:  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  – 525 і 660  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  та  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  – 530 і 665  $\text{cm}^{-1}$ , що підтверджує їх ізоструктурність [119, 120].

Як і  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  може утворювати тверді розчини з NiO [121].

$Gd_2NiO_4$  також синтезовано прожарюванням при 800 - 1200°C сумісноосаджених гідроксидів складу  $2Gd(OH)_3 + Ni(OH)_2$ . При відпалюванні простої суміші  $Gd_2O_3$  та  $NiO$  сполука не утворюється [122].

Передбачається, що суміші  $Eu_2O_3 : NiO$  при 1000-1300°C відбувається взаємодія з утворенням  $Eu_2NiO_4$ , але його не вдалось виділити в чистому вигляді [123, 124].

Відпалюванням шихти  $PrO_2$  і  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  при температурі 950°C на протязі 100 годин отримано  $Pr_4Ni_3O_{10}$ . За даними рентгенівської та нейтронної дифрактографії, цей оксид містить декілька процентів остаточних оксидів празеодиму та нікелю [125].

$Nd_4Ni_3O_{10}$  синтезовано термічною обробкою нітратів металів при 950°C на протязі 100 годин. Оксиди складу  $Ln_4Ni_3O_{10}$  мають просторову групу  $Cmca$ , параметри ромбічної комірки  $Nd_4Ni_3O_{10}$   $a = 0,5415$  нм,  $b = 0,5465$  нм,  $c = 2,797$  нм. На рис.1.17 показано структуру  $Nd_4Ni_3O_{10}$ .

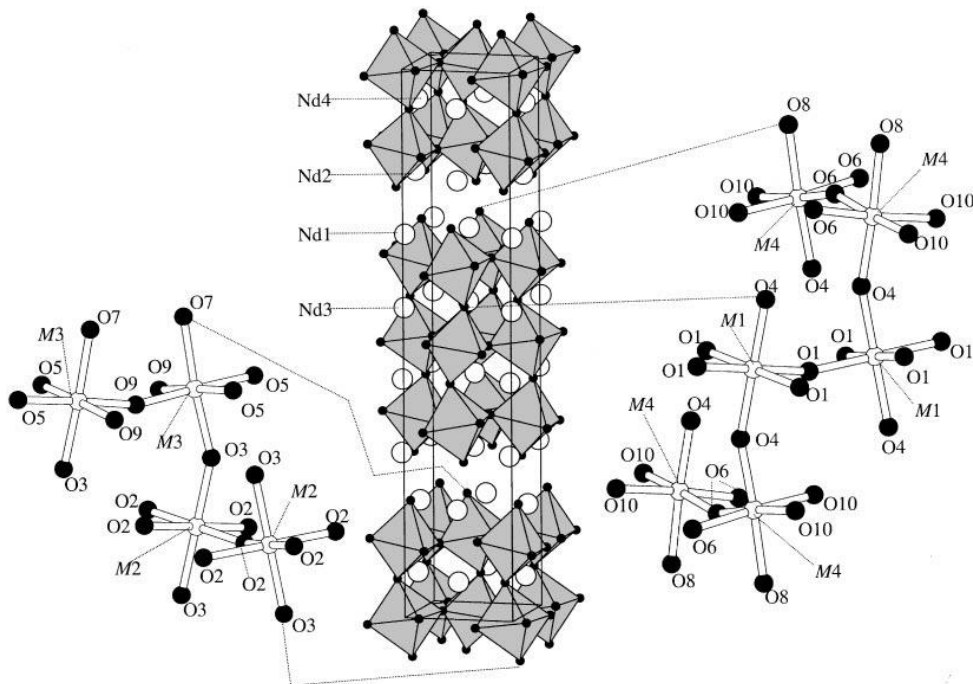


Рисунок 1.17 – Структура  $Nd_4Ni_3O_{10}$  [126].

Електрична провідність  $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  і  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , як і у  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  проявляє металічний характер, проте в декілька разів нижча ніж у  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  [94].

### 1.9. Нікелати лужноземельних металів.

Відомо, що  $\text{CaO}$  і  $\text{NiO}$  утворюють неперервний ряд твердих розчинів. На рис 1.18 зображена фазова діаграма даної системи [127].

$\text{BaNiO}_2$  і  $\text{SrNiO}_2$  отримано термічною обробкою оксидів металів при  $950^\circ\text{C}$  впродовж 30 годин.  $\text{SrNiO}_2$  має деяку домішку оксиду нікелю. Параметри ромбічної елементарної комірки  $\text{BaNiO}_2$  –  $a = 0,572$  нм,  $b = 0,918$  нм,  $c = 0,478$  нм. Параметри  $\text{SrNiO}_2$  –  $a = 0,555$  нм,  $b = 0,902$  нм,  $c = 0,463$  нм, просторова група  $Cmcm$  [128].

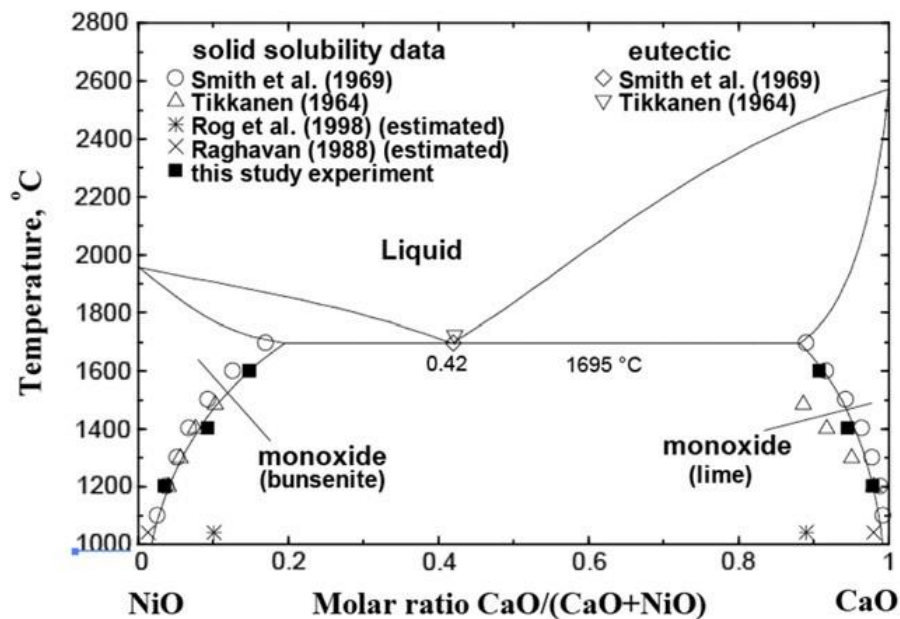


Рисунок 1.18 – Фазова діаграма системи  $\text{CaO}$ - $\text{NiO}$ .

За даними [129], нікелат стронцію утворює орторомбічну структуру з параметрами кристалічної ґратки  $a = 0,3581$  нм,  $b = 1,6362$  нм,  $c = 0,3915$  нм.

При нагріванні на повітрі сумішей  $\text{BaO}_2$  і  $\text{NiO}$  та  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  впродовж 24 годин при 700 і 670°C, відповідно, синтезовано  $\text{BaNiO}_{2,5}$  і  $\text{SrNiO}_{2,5}$  [130]. Авторами [130] отримано  $\text{SrNiO}_{2,5}$  нагріванням  $\text{SrNiO}_3$  на повітрі при 600°C.  $\text{BaNiO}_{2,5}$  утворюється також при термічному розкладі  $\text{BaNiO}_3$  при 850°C [131]. Параметри гексагональних комірок нікелатів  $\text{BaNiO}_{2,5}$ :  $a = 0,559$  нм,  $c = 0,484$  нм ;  $\text{SrNiO}_{2,5}$ :  $a = 0,541$  нм,  $c = 0,461$  нм [131].

При прожарюванні суміші оксидів стронцію та нікелю в закритій ампулі з  $\text{KO}_2$  утворюється тригональний  $\text{Sr}_{12}\text{Ni}_{7,5}\text{O}_{27}$ ,  $a = 0,9474$  нм,  $c = 0,7802$  нм [132].

Термічною обробкою суміші  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{NiO}$  і  $\text{KOH}$  у молярному співвідношенні 3:1:8 при 1100°C синтезовано  $\text{BaNi}_{5/6}\text{O}_{5/2}$  [133]. Сполука має тригональну симетрію  $R32$ ,  $a = 0,9889$  нм,  $b = 1,2867$  нм.

При нагріванні  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NiO}$  в атмосфері кисню при тиску 400 атм отримано  $\text{SrNiO}_{3,8}$  гексагональної сингонії,  $a = 0,533$  нм,  $c = 0,457$  нм [130]. На рис 1.19 зображена фазова діаграма  $\text{SrO-NiO}$ .

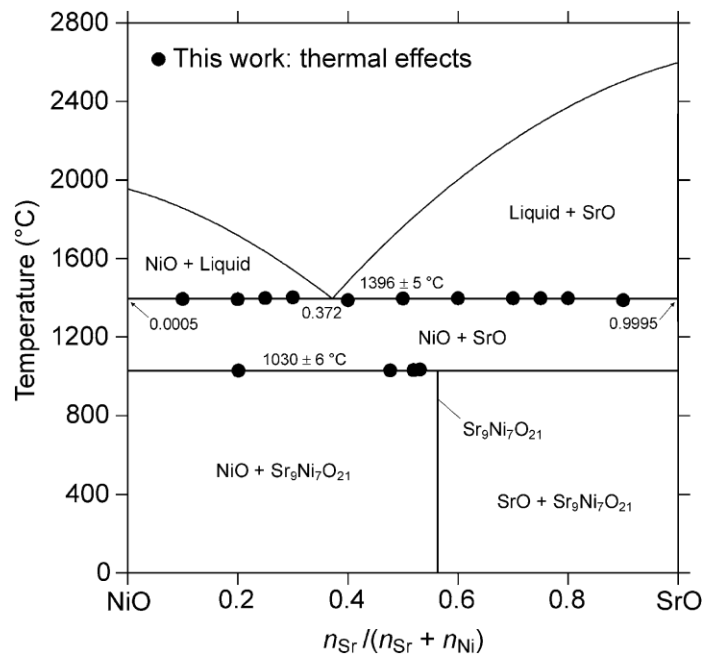


Рисунок 1.19 – Фазова діаграма системи  $\text{SrO} - \text{NiO}$  [134].

$\text{BaNiO}_{3.6}$  утворюється нагріванням  $\text{BaNiO}_2$  в атмосфері кисню при  $500\text{-}600^\circ\text{C}$ , параметри гексагональної решітки:  $a = 0,551$  нм,  $c = 0,479$  нм. При прожарюванні  $\text{BaCO}_3$  і  $\text{NiO}$  (мольне співвідношення 3:1) на повітрі при  $900^\circ\text{C}$  утворюється зелений  $\text{Ba}_3\text{NiO}_4$ . Сполука має гексагональну структуру  $a = 0,785$  нм,  $c = 1,65$  нм [135].

Прожарюванням суміші  $\text{NiO}:\text{BaCO}_3:\text{KOH}$  в мольних співвідношеннях 3:1:8 при  $750^\circ\text{C}$  (10 хв), з охолодженням до кімнатної температури і наступною термообробкою при  $1100^\circ\text{C}$  (10 хв) отримано тригональний  $\text{BaNi}_{0,83}\text{O}_{2,5}$ ,  $a = 0,9889$  нм,  $c = 1,2867$  нм [136].

### 1.10. Методи визначення кисневої стехіометрії.

Вміст кисню в зразках оксидів має дуже великий вплив на фізико-хімічні характеристики композицій. При дослідженні властивостей матеріалу необхідно встановлювати величину вмісту кисню і пов'язану з ним значення ступеню окиснення перехідного металу.

Термогравіметричні методи аналізу вмісту кисню полягають в нагріванні матеріалу в вакуумі чи інертній атмосфері і визначенні зміни маси зразка при втраті активного кисню [137, 138]. Може бути також застосовуватись відновна атмосфера ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2+\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2+\text{He}$ ) [139, 140].

Рентгенографічний метод аналізу вмісту кисню базується на практично лінійній залежності параметра  $c$  кристалічної ґратки від величини оксигенової стехіометрії [141]. Метод не має достатньої точності, оскільки вимагає побудови калібрувальних кривих по зразкам з відомою стехіометрією. Проте, метод потребує невеликої кількості аналізованого матеріалу, може бути застосованим для плівок та тонких покриттів. У випадках, коли інші методи не можуть бути застосованими, цей метод дає змогу оцінити стехіометрію матеріалів.

Титриметричні методи аналізу вмісту кисню базуються на здатності зразків складних оксидів при розчиненні у кислоті взаємодіяти з відновниками, наприклад, йодид-іонами. Це пов'язано з наявністю іонів перехідних металів у високих ступенях окиснення в більшості складних оксидів, наприклад  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ . При розчиненні у кислоті такі іони легко окиснюють іони йоду. Метод має достатню точність (близько 0,02 на формульну одиницю) і простий у лабораторному виконанні [142, 143]. У випадку вмісту в зразках іонів міді методика аналізу дещо ускладнюється утворенням осаду  $\text{CuI}$  та адсорбцією йоду на поверхні осаду [144].

Волюметричний аналіз вмісту кисню полягає у розчиненні зразка у кислоті і вимірюванні об'єму кисню, який виділився. Необхідно враховувати присутність у композиціях карбонатних іонів, а тому потрібно додатково аналізувати склад газу, який виділився під час аналізу [145].

### **1.11. Застосування нікелатів лантану і лужноземельних металів.**

Великий інтерес до оксидних композицій системи  $\text{Ln-Ni-O}$  пов'язаний з перспективністю використання  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [146, 147],  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  [148],  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  [149, 150],  $\text{LaNiO}_3$  [151] і  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  [152] як матеріалів для паливних елементів. Комірki з  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  мають найбільшу питому потужність, яка становить 10,2, 36,5, 88,2 мВт/см<sup>2</sup> при 500°, 600° і 700°C, відповідно [153]. Показано, що катіондефіцитні нікелати  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  мають значно кращі показники дифузії кисню і коефіцієнту поверхневого обміну ніж стехіометричний  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [154, 155].

Повідомляється про використання  $\text{LaNiO}_3$  як електродного матеріалу для електрокаталітичного відновлення кисню в лужних розчинах [156, 157]. Запроновано виготовляти з  $\text{LaNiO}_3$  чутливі індикатори на етанол та  $\text{CO}$  [158]. Можливе використання  $\text{LaNiO}_3$  як компонентів комірок паливних елементів з твердим електролітом. Також, повідомляється про використання

$\text{LaNiO}_3$  для виготовлення електродів лігівних елементів живлення [159, 160].

Нікелат лантану складу  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  перспективний як матеріал для каталізаторів окислення  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  [161]. Нікелат лантану  $\text{LaNiO}_3$  ефективний як каталізатор у виробництві синтез-газу з метану [162, 163]. Шляхом розкладу метану на поверхні нікелатів лантану  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  і  $\text{LaNiO}_3$  можна отримувати карбонові нанотрубки [164]. Нанесення наноплівки  $\text{LaNiO}_3$  на поверхні кремнію дозволяє отримувати елементи фероелектричних і п'єзоелектричних пристроїв [165].

### **1.12. Аналіз літератури та обґрунтування поставлених задач, що вирішуються в роботі.**

Згідно літератури, складні оксиди системи Ln-Me-Ni-O (Ln = La, Pr, Nd; Me = Ca, Sr, Ba) проявляють багато цінних фізико-хімічних властивостей. До відкриття в 1986 році явища високотемпературної надпровідності в купратних системах, дослідження нікелатів РЗЕ та лужноземельних металів зводилося до оптимізації методів синтезу, дослідження фазових рівноваг і діаграм стану нікелатних систем. Досить повно досліджено нікелати лантану  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{LaNiO}_3$ , їх електрофізичні властивості. Менша увага приділялася нікелатам інших рідкоземельних елементів, ізоморфно-заміщеним системам та фазам Руддлсдена-Поппера.

Після відкриття високотемпературних надпровідників на основі складних оксидів міді, значно зріс інтерес до нікелатів рідкоземельних металів. Детально досліджено фізико-хімічні, електрофізичні та магнітні властивості нікелатів лантану, та ізоморфно заміщених композицій. Відкрито утворення нестехіометричних по іонам лантану композицій нікелату лантану. Знайдено каталітичні властивості нікелатів в реакціях

окиснення, запропоновано використовувати їх як електродні матеріали, елементи газових сенсорів.

В той же час не розроблено ефективних методів синтезу композицій на основі нікелатів лантану. Не достатньо досліджено процеси, які відбуваються під час синтезу сполук. Неповно вивчено утворення нестехіометричних сполук в даних системах. Практично не вивчена киснева стехіометрія в складних нікелатах РЗЕ і її вплив на фізико-хімічні властивості оксидів. Не досліджено ізоморфне заміщення у фазах Руддлесдена-Поппера. Мало вивчено вплив ізоморфного заміщення на каталітичні властивості нікелатів РЗЕ та лужноземельних металів.

З вище наведеного випливає, що потрібно:

- 1) Розробити енергозберігаючу методику синтезу композицій на основі нікелатів. Дослідити процеси, які відбуваються під час розкладу шихти та синтезу сполук.
- 2) Дослідити утворення нестехіометричних фаз і фаз Руддлесдена-Поппера у системах Ln-Ni-O (Ln = La, Nd, Pr).
- 3) Дослідити каталітичні властивості в реакціях окиснення метану у перспективних складних оксидах на основі нікелатів та порівняти з властивостями манганатів та кобальтатів лужноземельних металів, легованих іонами літію, натрію та калію.
- 4) Дослідити ізоморфно-заміщені композиції у системах  $\text{Ln}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Ln}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Ln - рідкоземельні метали La, Pr, Nd; Me – лужноземельні метали Ca, Sr, Ba) та  $\text{LaBa}_2\text{M}^1_2\text{M}^2_{5-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\text{M}^1 = \text{Ca, Sr}$ ;  $\text{M}^2 = \text{Co, Ni}$ ).
- 5) Провести дослідження електрофізичних властивостей, кисневої стехіометрії в отриманих зразках.

## РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕАГЕНТИ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Обґрунтування методу синтезу та вибору вихідних речовин

Складні оксиди на основі перехідних металів синтезують переважно твердофазним методом з оксидів або карбонатів відповідних металів. Методики синтезу, які використовують методи хімічної гомогенізації, мають значні переваги над керамічним [166]:

- вони не потребують складного апаратурного оформлення;
- дозволяють легко одержувати серії зразків з подібним складом;
- дозволяють одержувати нестабільні сполуки, які неможливо синтезувати за керамічною технологією;
- мають високу ступінь гомогенності та чистоти кінцевого продукту;
- зразки, отримані методом СОК, мають добру спікаємість та високу адгезію до ряду об'єктів при створенні композитних матеріалів;
- зразки мають велику питому поверхню, а отже, кращі каталітичні властивості.

Більшість зразків було синтезовано за методом сумісного осадження компонентів (СОК) з наступною термічною обробкою отриманої шихти. Частину зразків (нікелати, кобальтати, манганати лужних металів) отримано золь-гель методом у зв'язку з неможливістю застосування методу СОК для таких сполук (іони лужних металів, які входять в склад композицій, важко осадити з водних розчинів стандартними осаджувачами).

Вибір вихідних речовин для синтезу складних оксидних сполук нікелю був оснований на наступних принципах:

- розчинність вихідних речовин в воді;
- здатність розчинів солей утворювати з осаджувачем важкорозчинні

- сполуки, які легко розкладаються при термічній обробці до оксидів;
- стійкі до гідролізу;
  - відсутність іонів, які заважають процесу синтезу;
  - доступність реагентів.

Як вихідні речовини для сумісного осадження використовували нітрати металів. В таблиці 2.1 наведено характеристики основних сполук, які було використано в роботі.

**Таблиця 2.1**

Характеристики основних вихідних сполук, які було використано в роботі

Сполука	Ступінь чистоти
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	х.ч.
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ч.д.а.
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	х.ч.
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	ч.д.а.
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	х.ч.
$\text{K}_2\text{CO}_3$	х.ч.

## 2.2. Приготування та аналіз вихідних речовин.

Для приготування розчинів як вихідні речовини використовували нітрати лужноземельних металів, нікелю, купруму, кобальту, мангану, рідкоземельних елементів, карбонати літію, калію, натрію кваліфікації не нижче "ч.д.а.". Розчини вказаних солей концентрації близько 1-2 моль/л готували на дистильованій воді.

Як осаджувач використовували розчин  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Основними перевагами даного осаджувача є те, що він не утворює комплексних сполук, а іони калію відносно легко вимиваються дистильованою водою. Іони калію

значно відрізняються по розміру від лантану, а тому не входять в структуру нікелатів лантану.

Аналіз розчинів на вміст іонів металів проводили трилонометрично: стронцій і барій - оберненим титруванням з індикатором еріохромом чорним Т. [167]; нікель, мідь кобальт, кальцій - прямим титруванням з мурексидом [168]; лантан, неодим і празеодим - прямим титруванням з ксиленоловим оранжевим [169]. Визначення остаточних концентрацій іонів металів у маточному розчині проводили оберненим трилонометричним титруванням 0,025 М розчином  $ZnCl_2$  і індикатором еріохромом чорним Т [167].

Вихідні розчини мали концентрацію близько 0,5 моль/л, а нітрат барію - близько 0,15 моль/л (зважаючи на його обмежену розчинність у воді).

Розчин  $K_2CO_3$  отримували розчиненням препарату марки "х.ч." в дистильованій воді, концентрація осаджувача становила 1 моль/л.

Для встановлення оптимальних умов осадження було досліджено зміни остаточних концентрацій металів і рН в системі  $La(NO_3)_3-Ni(NO_3)_2-K_2CO_3-H_2O$ .

Декілька зразків було відібрано для аналізу на вміст іонів калію фотометричним методом. Аналіз показав, що іони калію з осаджувача добре вимиваються в процесі промивки осаду і не містяться в одержаних матеріалах в кількостях, які можуть бути виявлені за фотометричною методикою.

### **2.3. Методика синтезу зразків.**

Для синтезу зразків розраховані кількості розчинів нітратів металів змішували в стакані на магнітній мішалці. Після чого приливали необхідну кількість розчину  $K_2CO_3$ . Осадження відбувалось при рН = 10-11. Суміш перемішували впродовж декількох годин після осадження для гомогенізації

системи. Після чого залишали реакційні суміші на три доби для завершення процесу старіння осадів.

Повноту осадження іонів металів перевіряли аналізом маточного розчину оберненим титруванням трилоном Б надлишку хлориду цинку з індикатором еріохромом чорним Т. При відсутності іонів металів у маточному розчині осади промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Одержану шихту перетирали в агатовій ступці.

Частину шихти (нікелати, кобальтати і манганати стронцію і лужних металів) для композицій було одержано золь-гель методом.

Нітрати відповідних металів змішували у необхідних співвідношеннях і ставили випаровуватись на повільний вогонь. Розчини випаровували з додаванням цитрату амонію в співвідношенні 1:2,3 ваговим частинам синтезованої речовини до утворення однорідної желеподібної маси, яку потім зневоднювали при 573 К та піддавали ступінчастому нагріванню до 1073-1173 К зі швидкістю 100 К/год, щоб уникнути ланцюгової реакції розкладу шихти.

Одержані прекурсорні відпалювали при температурі 950°C впродовж 10 годин в алундових тиглях в повітряній атмосфері. Охолодження використовували самочинне.

Для фізико-хімічних досліджень, пресували таблетки при тиску 100 МПа.

## **2.4. Фізико-хімічні методи дослідження.**

### **2.4.1. Рентгенографічні дослідження.**

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрах Shimadzu LabX XRD-6000 ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання,  $\lambda = 0,154178$  нм,  $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ), ДРОН-3М ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання,  $\lambda = 0,154178$  нм,  $11 \leq 2\theta \leq 74^\circ$ ), та Enraf-Nonius CAD-4

( $M_{\text{O}_{K\alpha}}$ -випромінювання,  $\lambda=0,071073$  нм,  $6,6 \leq 2\theta \leq 36,6^\circ$ ). Зйомку проводили з швидкістю  $1-4^\circ/\text{хв}$ .

Подальші розрахунки одержаних дифрактограм (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Match (<http://www.crystalimpact.com>) та X-ray. Результати розрахунків порівнювали з даними, наведеними у літературі, на підставі чого робили висновок про фазовий склад і структуру зразків.

Для ідентифікації фаз у вивчених системах також використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

#### 2.4.2. Термогравіметричні дослідження.

Термогравіметричні дослідження шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000. Інтервал температур становив 293-1223 К при швидкості нагрівання  $5^\circ\text{C}$  на хвилину, охолодження самочинне. Наважка досліджуваної речовини складала 0,2-0,4 г.

Вимірювання проводили на повітрі, досліджуваний зразок поміщали у кварцовий тигель, як стандарт використовували порошок алюміній оксиду. Точність вимірювання температури становила  $\pm 10$  К.

Вивчення закономірностей розкладу шихти також здійснювали методом неізотермічного аналізу на синхронному термічному аналізаторі STA 449 F1 Jupiter німецької фірми Netzsch, що поєднує методи диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) і термогравіметрії (ТГ) в одному дослідженні.

Термоліз шихти проводили в алунових тиглях в атмосфері штучного повітря (20%  $\text{O}_2$ , 80%  $\text{N}_2$  по об'єму) з постійною швидкістю нагріву  $10$  град/хв, кінцева температура становила 1073 К, маса наважок – близько 10 мг.

Термогравіметричні і калориметричні дослідження дають змогу вивчати процеси, які відбуваються під час розкладу шихти, встановити температури утворення сполук та допомогли встановити необхідні режими термообробки матеріалів.

#### 2.4.3. ІЧ-спектроскопічні дослідження.

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання зразків продуктів термолізу при різних температурах записували на спектрофотометрі UR-10 в області  $400\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ .

Для досліджень зразки змішували з KBr і пресували таблетки. ІЧ-спектроскопію використовували для встановлення наявності карбонатних груп у шихті, та для підтвердження утворення нікелатних зв'язків в октаедрах  $\text{-NiO}_6\text{-}$ .

#### 2.4.4. Електронно-мікроскопічні дослідження.

Морфологію та розміри зерен синтезованих зразків визначали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) на електронному мікроскопі JEOL JSM 5900LV та на пристрої трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) SELMI TEM-125K (прискорююча напруга становила 100 кВ).

Зразки для TEM перетирали в агатовій ступці під шаром спирту. Одержану суспензію наносили на мідну сітку, яка прокривалась зверху вуглецевою плівкою.

#### 2.4.5. Електрофізичні дослідження.

Електричний опір зразків і їх температурну залежність в інтервалі 300-77 К вимірювали на установці "АСТС" стандартним чотириконтактним методом з нанесенням контактів з індій-галієвої евтектики.

Схема приладу показана на рис. 2.1. В таб. 2.2 наведено основні технічні характеристики приладу АСТН.

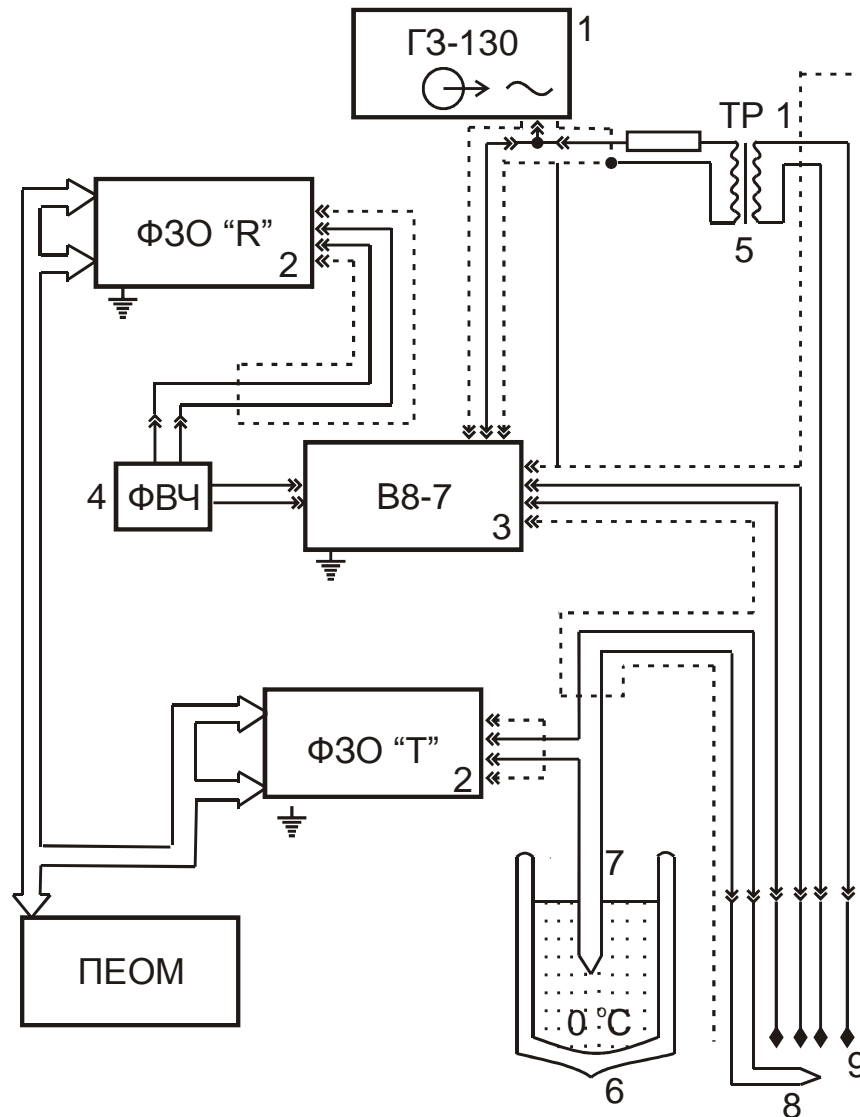


Рисунок 2.1 – Блок-схема установки для вимірювання електричного опору “АСТС”: 1 – генератор звукової частоти ГЗ-130; 2 – ФЗО; 3 – вимірювач відношення напруг В8-7; 4 – високочастотний фільтр; 5 – розділювальний трансформатор; 6 – дьюар із льодом та водою (0°C); 7 – спай порівняння купрум-константової термопарі; 8 – вимірювальний спай купрум-константової термопарі; 9 – вимірювальна комірка.

Швидкість охолодження становила близько 3 К/хв. Дослідження проводили на зразках, що пресувались у таблетки діаметром  $\approx 10$  мм та товщиною  $\approx 1$  мм.

**Таблиця 2.2**

Основні технічні характеристики приладу АСТН

Назва параметру	Значення
Діапазон вимірювання R (ом·см)	$10^{-5}$ - $10^2$
Похибка вимірювання R, %	$\pm(0,001 + 10^{-5})/R \cdot 100$
Діапазон вимірювання температури, К	75-300
Похибка вимірювання температури, К	$\pm 1$

#### 2.4.6. Йодометричний аналіз.

В літературному огляді було наведено чисельний матеріал по синтезу та дослідженню нікелатів лантану, проте при визначенні складів сполук, що утворюються, майже відсутні дані стехіометрії по кисню. Не запропоновано до цього часу методів математичної обробки результатів аналізу.

В той же час відзначається, що фізико-хімічні властивості нікелатів залежать від вмісту надлишкового кисню, при вивченні електричних і магнітних характеристик ці дані вже визначають всю поведінку даних систем [32].

Для вирішення проблеми аналізу змішаних оксидів на надлишковий кисень використовують різні методи: термогравіметричний метод, нейтронну дифракцію, фотоемісійну спектроскопію, хімічний аналіз на метали (з подальшим обчисленням стехіометрії виходячи з різниці мас зразка і визначених металів), редоксметричне титрування тощо.

З усіх наведених методів йодометричне титрування є самим простим і достатньо точним методом. Тому в даній роботі для визначення вмісту кисню в зразках було використано методику визначення кисневої

стехіометрії для нікелатних систем, базуючись на вищезгаданому методі [102].

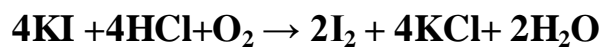
Йодометрична методика визначення вмісту кисню в зразках має один недолік, який полягає в тому, що результати кожного аналізу треба розраховувати окремо, враховуючи холостий дослід.

Зважаючи на велику кількість зразків у цій роботі (більше 300) і необхідність декількох проб для точності аналізу було виведено універсальну математичну формулу для розрахунків результатів йодометричного титрування.

Похибка визначення вмісту кисню при використанні методу йодометричного титрування становить  $\pm 0,02$  на формульну одиницю. Більш суттєві помилки виникають при неповному розчиненні зразка, або якщо він недостатньо подрібнений.

У випадку купратів, помилки при визначенні надлишкового кисню можуть виникнути через те, що частинки вкриваються шаром нерозчинного йодиду купруму (I), який перешкоджає подальшій реакції.

Тому розчин необхідно ретельно перемішувати і в той же час якомога повільніше, щоб частинки речовини не потрапили на стінки титрувальної колби. З іншого боку, потрібно враховувати можливість окиснення KI на світлі в присутності кисню повітря за схемою:



Більш суттєві помилки можуть виникнути при неповному розчиненні зразка, якщо час розчинення недостатній або якщо він недостатньо подрібнений.

В той же час йод, що виділяється при реакції, може випаровуватись, і при досить тривалому розчиненні також можуть виникнути суттєві помилки, пов'язані з випаровуванням йоду.

Отже, необхідна збалансованість параметрів проведення реакції: часу розчинення, швидкості перемішування (для мінімізації втрат йоду),

врахування часткового окиснення йодиду калію шляхом проведення «холостого досліду» (досліду без наважки зразка).

### Методика визначення кисневої стехіометрії нікелатних систем.

В колбочку на 100 мл приливають 1 мл 0,5 н розчину соляної кислоти і 1 мл 0,5 н розчину йодиду калію. Наважку речовини розчиняють в отриманому розчині, йод, який виділився в результаті реакції відтитровують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію.

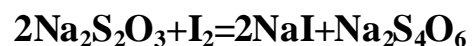
При встановленні точки еквівалентності (кінцевої точки титрування) використовували свіжоприготований крохмальний розчин. Вільний йод у присутності крохмального індикатора утворює комплексну адсорбційну сполуку і набуває синього забарвлення.

Паралельно проводять дослід з пустою пробєю (без наважки зразку) для визначення йоду, який утворився у розчині внаслідок окиснення киснем повітря йодиду калію.

Загальну реакцію розчинення нікелату лантану можна записати так:



Далі йод відтитровують розчином тіосульфату натрію:



Для виведення універсальної формули для розрахунків результатів йодометричного аналізу напишемо молекулярну масу досліджуваного складного оксиду як [170]:

$$M = Mr + 16\delta$$

де  $Mr$  - молекулярна маса речовини мінус кисень, який реагує з йодид іонами.

Тоді, кількість моль речовини можна записати, як:

$$\frac{m}{Mr + 16\delta}$$

Кількість еквівалентів  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , яка пішла на титрування йоду:

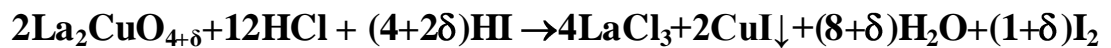
$$NV = 2 \frac{m}{Mr + 16\delta} \delta$$

де  $N$  (г-екв) – нормальна концентрація розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $V$  (мл) - об'єм розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , що пішов на титрування наважки речовини масою  $m$  (г),  $Mr$  – молекулярна маса композиції без врахування надлишкового кисню.

Звідки отримуємо

$$\delta = \frac{NVMr}{2m - 16NV}$$

Необхідно враховувати, що при розрахунку молярної маси для цієї формули необхідно враховувати ступені окиснення металів, в яких вони існують в розчині  $\text{KI} + \text{HCl}$ . Наприклад, в  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  мідь відновлюється до одновалентної:



Тобто для розрахунку молекулярної маси треба вважати, що формула сполуки  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Cu}_2\text{O} \cdot \delta\text{O}$ , або  $\text{La}_2\text{CuO}_{3,5+\delta}$ .

Похибка визначення вмісту кисню при використанні методу йодометричного титрування становить  $\pm 0,02$  на формульну одиницю. Більш суттєві помилки виникають при неповному розчиненні зразка, або якщо він недостатньо подрібнений.

#### 2.4.7. Дослідження каталітичної активності.

Вивчення каталітичних властивостей складних оксидів було проведено на спеціальному експериментальному обладнанні, розробленому в лабораторії каталізу Інституту фізичної хімії ім. Писаржевського.

Каталітичне окислення проводили в проточному кварцовому реакторі. Реактор складався з кварцової трубки (внутрішній діаметр 25 мм, довжина 25 см) через яку проходила всередині тонка трубка для термопари. Каталізатор поміщали між двома шарами кварцового скла; наважки каталізатору,  $m$ , підбирались такими, щоб об'єм каталізатору складав  $3 \text{ см}^3$ .

Метан, гелій і кисень подавали в реакційну зону в автоматичному режимі. Реакцію окиснення метану в присутності перовськітних каталізаторів проводили шляхом періодичного подання метану і кисню на каталізатор; поміж імпульсами реагентів каталізатор продувався гелієм. Швидкості потоку всіх газів були рівні  $100 \text{ см}^3/\text{хв}$ ; час подачі імпульсів складала для метану і кисню 1,5 хв, для гелію – 5 хв.

На виході з реактору склад газової суміші аналізували за допомогою газового хроматографу. Принципова схема установки зображена на рис. 2.2.

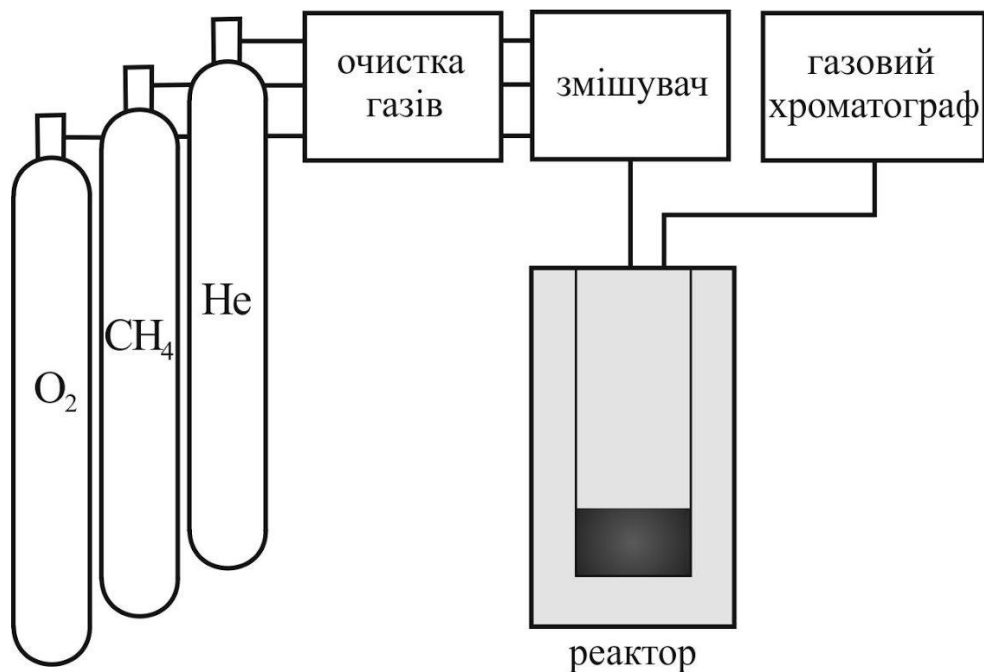


Рисунок 2.2 – Принципова схема установки для вивчення процесів каталітичного окиснення метану.

Питому поверхню отриманих каталізаторів визначали хроматографічно за методом теплової десорбції азоту.

## РОЗДІЛ 3. КАТІОН-ДЕФЦИТНІ СПОЛУКИ В СИСТЕМАХ (La, Nd, Pr) -Ni-O.

### 3.1. Синтез сполук в системі La-Ni-O.

#### 3.1.1. Дослідження оптимальних умов співосадження іонів металів з нітратних розчинів розчином карбонату калію.

Для визначення оптимальних умов осадження іонів лантану та нікелю готували вихідні розчини 0,2 моль/л  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  і  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Розчин  $\text{K}_2\text{CO}_3$  готували з концентрацією 1 моль/л.

До постійної кількості вихідних розчинів  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  і  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  з співвідношенням  $\text{La}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$  і сумарною концентрацією іонів  $[\text{La}^{3+}]+[\text{Ni}^{2+}] = 0,5$  моль/л в мірні колби на 100 мл приливали розраховану кількість осаджувача так, щоб співвідношення між концентраціями осаджувача і сумарною концентрацією металів  $n$  змінювалась в кожній серії від 0,5 до 12.

Розчини в колбах доводили до мітки, витримували впродовж 3 діб, потім фільтрували, а в фільтраті визначали залишкові концентрації металів і рН. Результати аналізів, отримані як середнє з трьох паралельних визначень, представлені на рис. 3.1.

Як показано на рисунку, найкращі результати досягаються при використанні як осаджувача розчину  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при мольному співвідношенні суми осаджуваних іонів до осаджувача  $n = 1,75$  і рН = 10 - 11.

При сумісному осажденні іонів металів виникає проблема, пов'язана з різною швидкістю осадження компонентів розчину. Хоча в літературі немає даних по розчинності основних карбонатів (які випадають у осад при приливанні розчину поташу), приблизну різницю в розчинності компонентів осаду можна оцінити виходячи з значень добутків розчинності простих карбонатів.

Так, добутки розчинності (ДР) для нерозчинних карбонатів і гідроксидів лантану, лужноземельних металів і нікелю становлять –  $ДР(\text{La}_2(\text{CO}_3)_3) = 4 \cdot 10^{-34}$ ,  $ДР(\text{CaCO}_3) = 2,8 \cdot 10^{-9}$ ,  $ДР(\text{SrCO}_3) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ,  $ДР(\text{BaCO}_3) = 5,1 \cdot 10^{-9}$ ,  $ДР(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 1,6 \cdot 10^{-14}$ ,  $ДР(\text{NiCO}_3) = 6,6 \cdot 10^{-9}$ .

Виходячи з цього, можна припустити, що швидкості осадження карбонатів співвідносяться як  $V_{\text{ос.}}(\text{NiCO}_3) < V_{\text{ос.}}(\text{BaCO}_3) < V_{\text{ос.}}(\text{CaCO}_3) < V_{\text{ос.}}(\text{SrCO}_3) < V_{\text{ос.}}(\text{Ni}(\text{OH})_2) < V_{\text{ос.}}(\text{La}_2(\text{CO}_3)_3)$ .

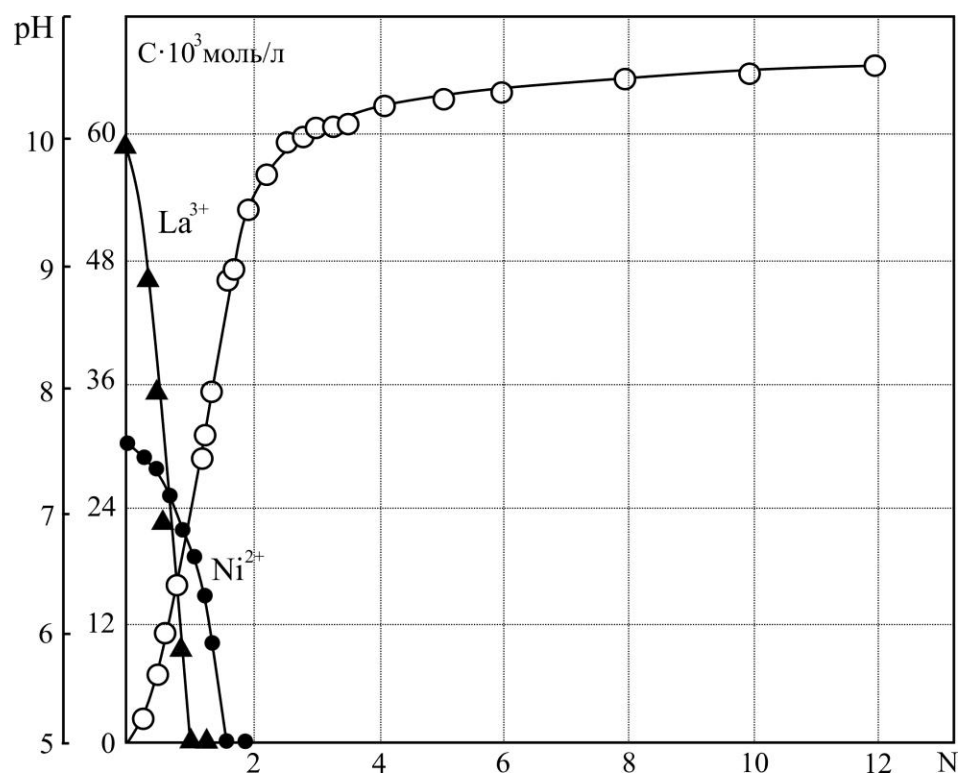


Рисунок 3.1 – Дослідження повноти осадження іонів лантану та нікелю з нітратного розчину  $0,5$  моль/л розчином  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

При повільному додаванні розчину  $\text{K}_2\text{CO}_3$  нікель осаджується повністю не одночасно з лантаном, а дещо пізніше. Швидке додавання осаджувача в розчин суміші осаджуваних компонентів та інтенсивне

перемішування в значній мірі може нівелювати ефект нерівномірності осадження.

Для даних умов осадження, при  $pH = 10 - 11$ , найбільш імовірно, осадження іонів лантану та нікелю відбувається, враховуючи істотний вплив гідролізу, з утворенням гідроксокарбонатів  $La(OH)CO_3$  і  $Ni_4CO_3(OH)_6(H_2O)_4$  [171, 172]:

Виходячи з отриманих результатів, можна відмітити наступні закономірності:

- 1) розчин  $K_2CO_3$  можна використовувати як осаджувач для одержання сполук в системі  $La^{3+}:Ni^{2+}$  при  $n \geq 1,75$  і  $pH = 10 - 11$  при кімнатній температурі;
- 2) осадження основних карбонатів лантану та нікелю з суміші їх нітратних розчинів іде незалежно одне від іншого.

Для синтезу 0,01 моль зразка розраховані кількості розчинів нітратів металів зливали в хімічному стакані ємністю 1 л. Розчин перемішували на магнітній мішалці, після чого швидко додавали розчин 1 моль/л  $K_2CO_3$  до досягнення  $pH 10-11$ . Суміш перемішувалась впродовж трьох годин, що необхідно для гомогенізації системи. Отримані осади відстоювались три доби для встановлення рівноваги і старіння осадів.

Після цього проводився аналіз маточного розчину на повноту осадження іонів металів титруванням трилоном Б з індикатором ксиленоловим оранжевим. При відсутності іонів металів у маточному розчині осади центрифугували, промивали водою та сушили на повітрі.

Необхідно відмітити, що при повільному додаванні розчину  $K_2CO_3$  нікель осаджується повністю не одночасно з лантаном, а дещо пізніше. Для даних умов осадження, при  $pH=10-11$ , найбільш імовірно, осадження іонів лантану та нікелю відбувається з утворенням гідроксокарбонатів загального складу  $La_nNi_m(OH)_{3n+2m-x}(CO_3)_{x/2} \cdot tH_2O$  (де  $n:m$  як 2,00:1; 1,85:1; 1,75:1; 1,65:1; 1,50:1 ;  $t$ -змінна кількість молей води).

Також були синтезовані зразки повітряно-сухих шихт гідроксокарбонату лантану  $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$  та гідроксокарбонату нікелю  $\text{Ni}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$  для порівняння та ідентифікації ІЧ-спектрів.

На рис.3.2. наведено фотографії шихти, зроблені за допомогою електронного скануючого мікроскопу. За даними досліджень, розмір мікрочастин сумісноосаджених за вищеписаною методикою карбонатів металів становить менше 100 нм, чим пояснюється висока реакційна здатність шихти.

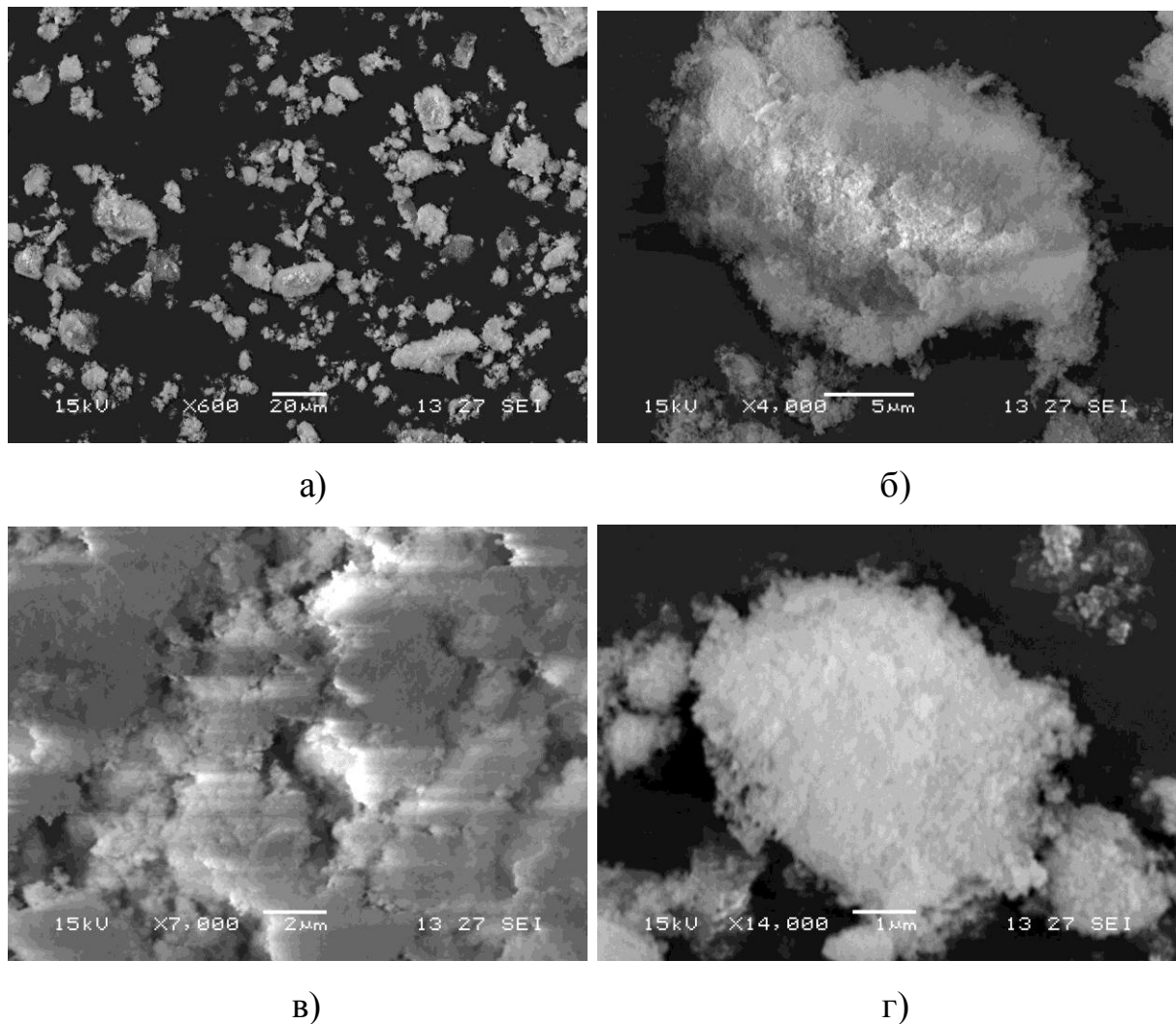


Рисунок 3.2 – Мікрофотографії сумісно осадженої карбонатної шихти зі співвідношенням  $\text{La}:\text{Ni}=2,0$  при різних значеннях збільшення. а)  $\times 600$ ; б)  $\times 4000$ ; в)  $\times 7000$ ; г)  $\times 14000$ .

Таким чином, за вищеописаним методом можна отримувати нанорозмірну шихту, яка дозволяє синтезувати зразки за коротший час і меншу температуру термічної обробки. Це в свою чергу дає змогу синтезувати нестабільні при високих температурах фази, які при тривалому часі прожарювання можуть розкладатися.

### 3.1.2. Термогравіметричне дослідження процесів розкладу шихти

Для вивчення процесів, які відбуваються під час термічної обробки шихти, було проведене термогравіметричне дослідження сумісно-осаджених карбонатів лантану і нікелю. Результати термогравіметричних досліджень приведені в таблиці 3.1.

Термогравіметричні дослідження, проведені для різних складів шихти, дозволили встановити температури кристалізації шихти і процеси, які відбуваються при її термічній обробці.

**Таблиця 3.1**

Результати термогравіметричних досліджень сумісно осаджених карбонатів лантану і нікелю

La <sup>+3</sup> /Ni <sup>+2</sup>	Ендоефекти				Екзоефект, T, °C
	T <sub>1</sub> , °C	Втрата ваги, %	T <sub>2</sub> , °C	Втрата ваги, %	
2,00:1	150	26,2	495	16,4	895
1,85:1	150	26,6	495	15,6	885
1,75:1	160	28,0	495	17,3	890
1,65:1	160	25,8	490	16,4	895
1,50:1	160	28,5	490	14,9	890

Типова дериватограма сумісно осадженої шихти (співвідношення La<sup>+3</sup>:Ni<sup>+2</sup>=1,85:1) наведена на рисунку 3.3.

На отриманих дериватограмах спостерігаються два ендоефекти при температурах відповідно 150-170°C і 490-520°C, які, зважаючи на втрату

маси при цих температурах, відповідають відщепленню легких компонентів – води і вуглекислого газу.

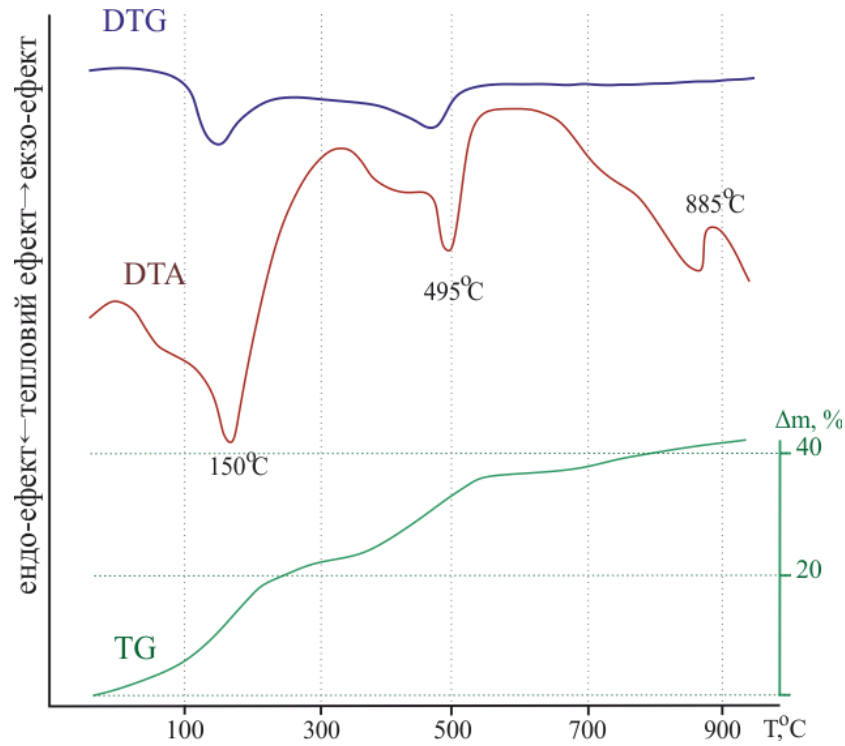


Рисунок 3.3 – Дериватограма шихти з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=1,85:1$

Екзотермічний ефект в температурному інтервалі 885-895°C (враховуючи негативну ентальпію утворення нікелатів лантану) [63], вказує на температуру кристалізації нікелатів лантану. Отже, зважаючи на розклад складних оксидів на основі нікелю вище 1000°C, оптимальна температура термічної обробки шихти має складати близько 950°C.

### 3.1.3. ІЧ-спектроскопічне дослідження процесів розкладу співосадженої карбонатної шихти.

З метою встановлення якісного складу летких компонентів було проведено ІЧ-спектроскопічне дослідження ізометричних витримок шихти з мольним співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$  і  $3:2$  і шихти, отриманої осадженням у цих же умовах - окремо карбонатів лантану і нікелю.

Ізотермічні витримки шихти проводили при температурах: 25, 50, 150, 350, 450, 650, 750, 850, 950°C впродовж двох годин.

ІЧ-спектри ізотермічно витриманих зразків наведені на рис.3.4-3.6 (поглинання). Для полегшення інтерпретації отриманих результатів були зняті спектри ізотермічних витримок гідроксо-карбонатів лантану та нікелю, осаджених по описаній вище методиці.

В усіх ІЧ-спектрах повітряно-сухої шихти проявляються полоси поглинання, що відповідають внутрішнім коливанням  $\text{CO}_3^{2-}$ -угруповань: дві вузькі полоси при 720-760  $\text{cm}^{-1}$ , а також широка полоса в області 1300-1700  $\text{cm}^{-1}$  (Рис.3.4-3.6).

В області валентних коливань ОН-груп при 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  спостерігається широка інтенсивна полоса. Деформаційні коливання молекул води проявляються при 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

Розглядаючи динаміку зміни спектрів, слід зазначити, що вже повітряно-суха шихта не є механічною сумішшю гідроксидів і гідроксокарбонатів осаджуваних металів.

При витримці зразків при температурі вище 200°C відбувається зменшення інтенсивності валентних коливань води, а також зменшення вмісту  $\text{CO}_3^{2-}$  - угруповань. Подальше збільшення температури термічної обробки до 650°C призводить до поступового зменшення валентних коливань карбонатних угруповань, що підтверджує їх видалення із зразка. Шихта, відпалена при температурах  $T=850^\circ\text{C}$  і  $950^\circ\text{C}$  має відмінний від попередніх зразків вигляд спектрів в області 400-800  $\text{cm}^{-1}$  та ідентичні спектрам нікелатів лантану (рис. 3.6).

Таким чином, зважаючи на відсутність на рентгенівських дифрактограмах порошку шихти характерних рефлексів карбонатів лантану та нікелю (як і у випадку розкладу шихти  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , рис.5.7), можна припустити, що розклад шихти відбувається без утворення проміжних сполук.

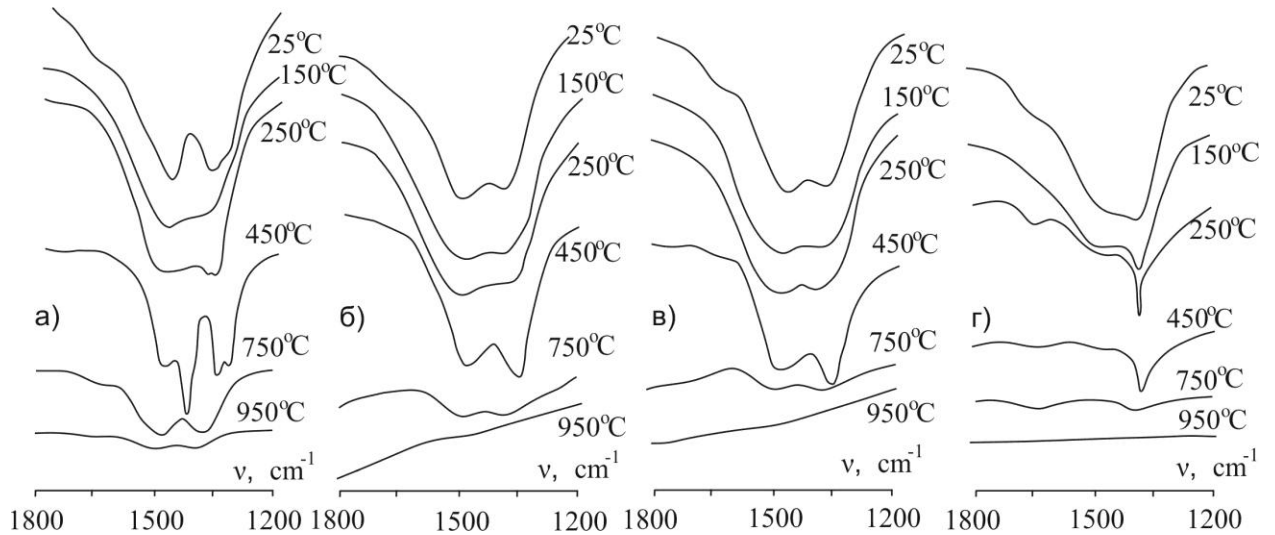


Рисунок 3.4 – Еволюція ІЧ-спектрів (область коливань карбонатних груп) ізотермічних витримок шихти: а) шихта гідроксокарбонату лантану; б) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$ ; в) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=3:2$ ; г) шихта гідроксокарбонату нікелю.

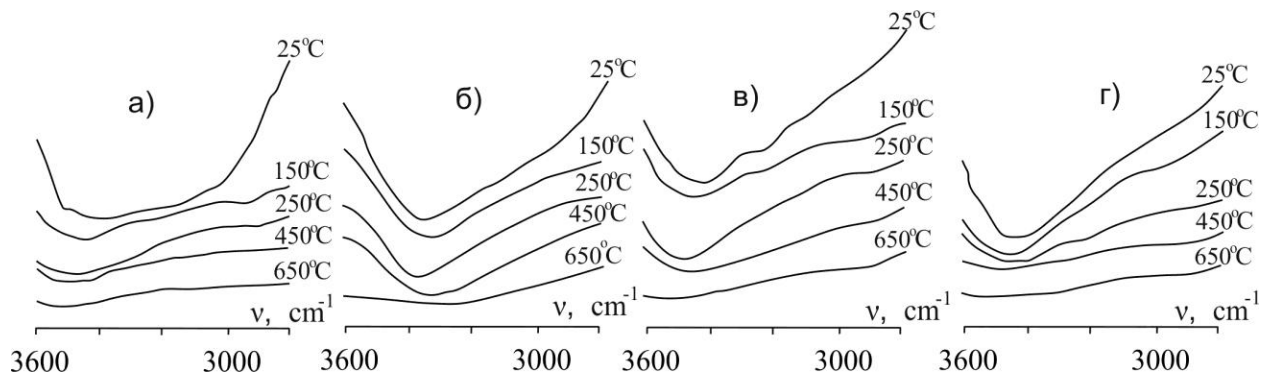


Рисунок 3.5 – Еволюція ІЧ-спектрів (область коливань гідроксидних груп) ізотермічних витримок шихти: а) шихта гідроксокарбонату лантану; б) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$ ; в) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=3:2$ ; г) шихта гідроксокарбонату нікелю.

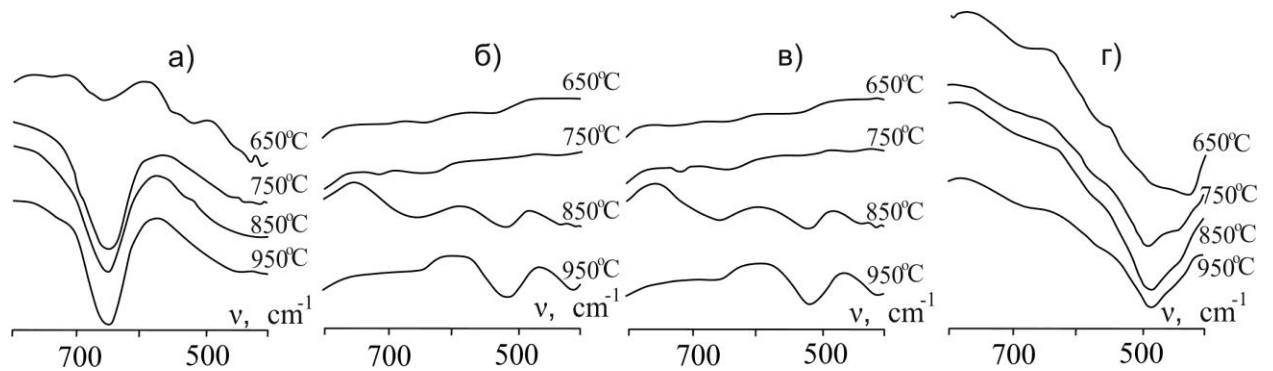


Рисунок 3.6 – Еволюція ІЧ-спектрів (область валентних коливань -La-O- та -Ni-O-) ізотермічних витримок шихти: а) шихта гідроксокарбонату лантану; б) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=2:1$ ; в) шихта з співвідношенням  $\text{La}^{+3}:\text{Ni}^{+2}=3:2$ ; г) шихта гідроксокарбонату нікелю

Сумісно осаджену шихту можна розглядати, як складну полімерну систему з водневими зв'язками (широка полоса поглинання в області  $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ) при розкладі, якої відбувається перерозподіл зв'язків, а не дифузні процеси з утворенням проміжних фаз [173, 174].

Підсумовуючи дані ІЧ-спектроскопічного та термогравіметричних досліджень, можна зробити висновок, що розклад повітряно-сухої шихти нікелатів лантану відбувається в декілька стадій, а саме:

- 1) відщеплення хімічно-зв'язаної води в температурному інтервалі  $150\text{-}170^\circ\text{C}$ ;
- 2) розклад карбонатних угруповувань і відщеплення вуглекислого газу з в температурному інтервалі  $490\text{-}520^\circ\text{C}$ ,
- 3) перерозподіл зв'язків між лантаном, нікелем і киснем (на що вказують ІЧ-спектри зразків, аналогічні до нікелатів лантану при температурі термічної обробки  $850^\circ\text{C}$ , а також наявність коливань нікелатів невеликої інтенсивності для зразків витриманих при температурах  $650$  і  $750^\circ\text{C}$ ),
- 4) кристалізація нікелатів при температурах  $885\text{-}895^\circ\text{C}$ .

### 3.1.4. Фазоутворення і рентгенографічні характеристики складних оксидів у системі La-Ni-O.

За даними електронної скануючої мікроскопії, композиції у системі La-Ni-O складаються з мікрокристалів розміром порядку 1000 нм (рис. 3.7).

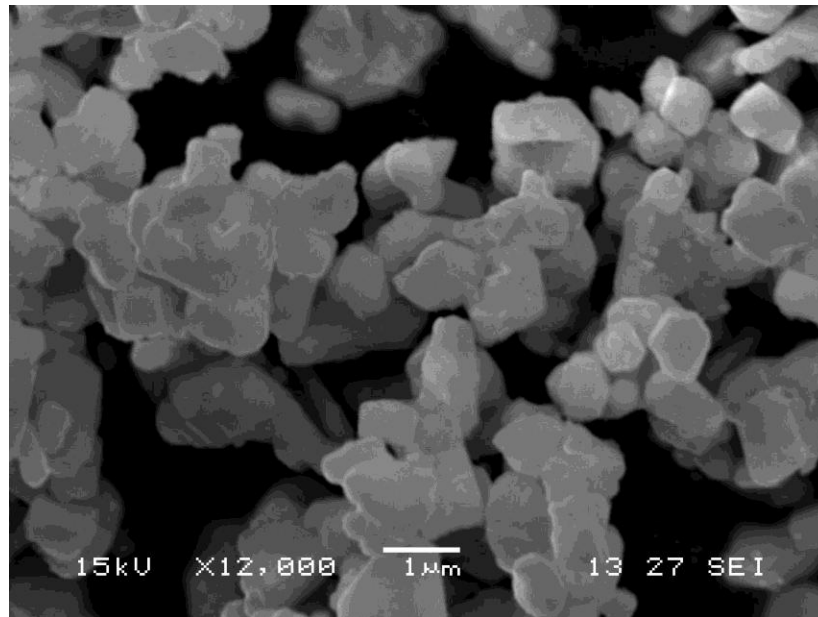


Рисунок 3.7 – Мікрокристали зразка  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,01}$ , синтезованого методом сумісного осадження компонентів (електронний скануючий мікроскоп, X12000).

Параметри і фазовий склад зразків системи La-Ni-O наведено в таблиці 3.2.

В результаті проведених досліджень знайдено, що композиції зі складами у інтервалі  $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$  –  $\text{La}_{1,6}\text{NiO}_{3,63}$  є однофазними і кристалізуються у тетрагональній сингонії типу  $K_2\text{NiF}_4$ , просторова група  $I4/mmm$  з дефіцитом лантану в додекаедричній підгратці [175, 176].

Кристалічну будову нестехіометричних фаз  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  з  $0 < x \leq 0,4$  показано на рис.3.8.

Сполуки  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  з  $0,4 < x \leq 0,5$  кристалізуються в ромбічній сингонії, просторова група  $Fmmm$ . Композиції відносяться до фаз Руддлесдена-Поппера  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ .

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,08}$  кристалізуються в ромбічній сингонії, просторова група  $Cmca$  і відноситься до фази Руддлесдена-Поппера  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ .

Зі збільшенням  $x$  параметри тетрагональної ґратки  $a$  і  $c$  незначно зменшуються. Такі зміни викликані, ймовірно, тим, що в структурі  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  величина параметру  $a$  залежить, в основному, від довжини зв'язку Ni-O, яка зменшується при збільшенні ступеню окиснення нікелю. З іншого боку на параметр  $c$  впливає як зменшення міжюноної відстані Ni-O, так і збільшення вмісту нестехіометричного кисню.

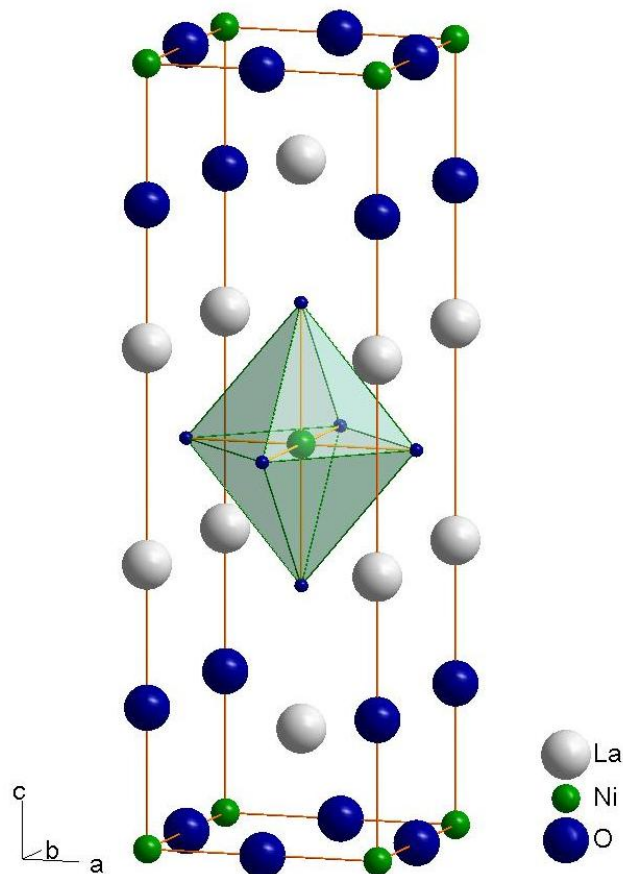


Рисунок 3.8 – Кристалічна будова нестехіометричних фаз складу

$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  з  $0 < x \leq 0,4$  (координати атомів згідно [57]).

Сполуки складу від  $\text{La}_{1,3}\text{NiO}_{3,29}$   $\text{La}_{1,05}\text{NiO}_{2,95}$  мають рентгенівську дифрактограму подібну до  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , але більшість піків розширені, що вказує на недостатньо встановлений дальній порядок.  $\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$  залишаються у "напівморфному" стані навіть після тривалої термічної обробки.

Існування сполуки складу  $\text{La}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$  [177] також не підтверджена.

$\text{LaNiO}_{2,89}$  кристалізується в гексагональній сингонії, просторова група  $R\bar{3}m$ . Параметри елементарної комірки дещо менші за повідомлені в літературі [178], що пояснюється меншим вмістом кисню в цій композиції при даних умовах синтезу.

Дані по стехіометрії  $\text{LaNiO}_{2,89}$  співпадають з даними роботи [8] для отриманої композиції в аналогічних умовах термічної обробки шихти.

**Таблиця.3.2**

Фазовий склад і кристалографічні параметри у системі  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ - $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ .

Склад	Фазовий склад	Параметри кристалічної ґратки			
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>
$\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$	$\text{La}_2\text{NiO}_4$	0,385(4)	-	1,26(5)	0,18(8)
$\text{La}_{1,95}\text{NiO}_{4,1}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,384(5)	-	1,26(2)	0,18(6)
$\text{La}_{1,9}\text{NiO}_{4,02}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,385(3)	-	1,26(4)	0,18(8)
$\text{La}_{1,85}\text{NiO}_{3,96}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(8)	-	1,26(3)	0,18(6)
$\text{La}_{1,8}\text{NiO}_{3,90}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(7)	-	1,26(4)	0,18(6)
$\text{La}_{1,75}\text{NiO}_{3,84}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(7)	-	1,26(3)	0,18(6)
$\text{La}_{1,7}\text{NiO}_{3,76}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(5)	-	1,26(2)	0,18(6)
$\text{La}_{1,65}\text{NiO}_{3,70}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(5)	-	1,26(1)	0,18(5)
$\text{La}_{1,6}\text{NiO}_{3,63}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(4)	-	1,26(0)	0,18(5)
$\text{La}_{1,55}\text{NiO}_{3,59}$	$\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{O}_7$	0,544(5)	0,539(5)	1,99(9)	0,58(7)
$\text{La}_{1,5}\text{NiO}_{3,51}$	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$	0,544(5)	0,538(9)	2,00(8)	0,58(9)
$\text{La}_{1,45}\text{NiO}_{3,49}$	$\text{La}_{3-x}\text{Ni}_2\text{O}_7$	0,540(1)	0,542(2)	2,05(3)	0,60(4)
$\text{La}_{1,4}\text{NiO}_{3,42}$	$\text{La}_{3-x}\text{Ni}_2\text{O}_7$	0,538(8)	0,550(0)	2,03(9)	0,60(4)

Таблиця.3.3

Фазовий склад і кристалографічні параметри у системі  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ -  $\text{LaNiO}_3$ .

Склад	Фазовий склад	Параметри кристалічної ґратки			
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,08}$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,540(9)	0,547(5)	2,78(6)	0,82(4)
$\text{La}_{1,3}\text{NiO}_{3,29}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,540(3)	0,547(3)	2,78(3)	0,82(3)
$\text{La}_{1,25}\text{NiO}_{3,23}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(1)	0,548(0)	2,78(6)	0,82(2)
$\text{La}_{1,2}\text{NiO}_{3,18}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(0)	0,547(9)	2,79(1)	0,82(4)
$\text{La}_{1,15}\text{NiO}_{3,15}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(6)	0,547(1)	2,78(7)	0,82(2)
$\text{La}_{1,1}\text{NiO}_{3,04}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,540(3)	0,545(7)	2,78(5)	0,82(1)
$\text{La}_{1,05}\text{NiO}_{2,95}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(5)	0,547(9)	2,77(6)	0,82(0)
$\text{LaNiO}_{2,89}$	$\text{LaNiO}_3$	0,541(4)	-	1,31(2)	0,33(1)

Таблиця.3.4

Фазовий склад і кристалографічні параметри у системі  $\text{LaNiO}_3$ - $\text{NiO}$ .

Склад	Фазовий склад	Параметри кристалічної ґратки			
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>
$\text{LaNiO}_{2,89}$	$\text{LaNiO}_3$	0,541(4)	-	1,31(2)	0,33(3)
$\text{La}_{0,9}\text{NiO}_{2,73}$	$\text{LaNiO}_3+\text{NiO}$	0,541(1)	-	1,31(8)	0,33(4)
$\text{La}_{0,8}\text{NiO}_{2,53}$	$\text{LaNiO}_3+\text{NiO}$	0,541(7)	-	1,31(3)	0,33(3)
$\text{La}_{0,75}\text{NiO}_{2,47}$	$\text{LaNiO}_3+\text{NiO}$	0,542(2)	-	1,31(8)	0,33(6)
$\text{LaNi}_2\text{O}_4$	$\text{LaNiO}_3+\text{NiO}$	0,542(5)	-	1,32(0)	0,33(6)
$\text{La}_{0,3}\text{NiO}_{1,59}$	$\text{LaNiO}_3+\text{NiO}$	0,542(3)	-	1,31(9)	0,33(6)
$\text{La}_{0,1}\text{NiO}_{1,2}$	$\text{LaNiO}_3+\text{NiO}$	0,542(8)	-	1,31(8)	0,33(6)

Стехіометричний  $\text{LaNiO}_3$  неможливо синтезувати без застосування окиснювальної атмосфери, тому що при високих температурах він втрачає кисень:



На рентгенограмах сполук складу  $\text{La}_{0,9}\text{NiO}_{2,73}$  -  $\text{La}_{0,1}\text{NiO}_{1,2}$  крім сигналів гексагонального нікелату лантану присутні піки оксиду нікелю. Отже

зразки складаються з суміші  $\text{LaNiO}_3 + \text{NiO}$ .  $\text{LaNi}_2\text{O}_4$  за типом купрату лантану  $\text{LaCu}_2\text{O}_4$  [179] не утворюється.

### 3.1.5. Оксигенна стехіометрія в системі La-Ni-O і утворення нестехіометричних оксидів.

Методом йодометричного титрування визначено кисневу стехіометрію зразків за методикою [142]. Результати аналізів наведено в таблицях 3.2-3.4, рис. 3.9 і 3.10.

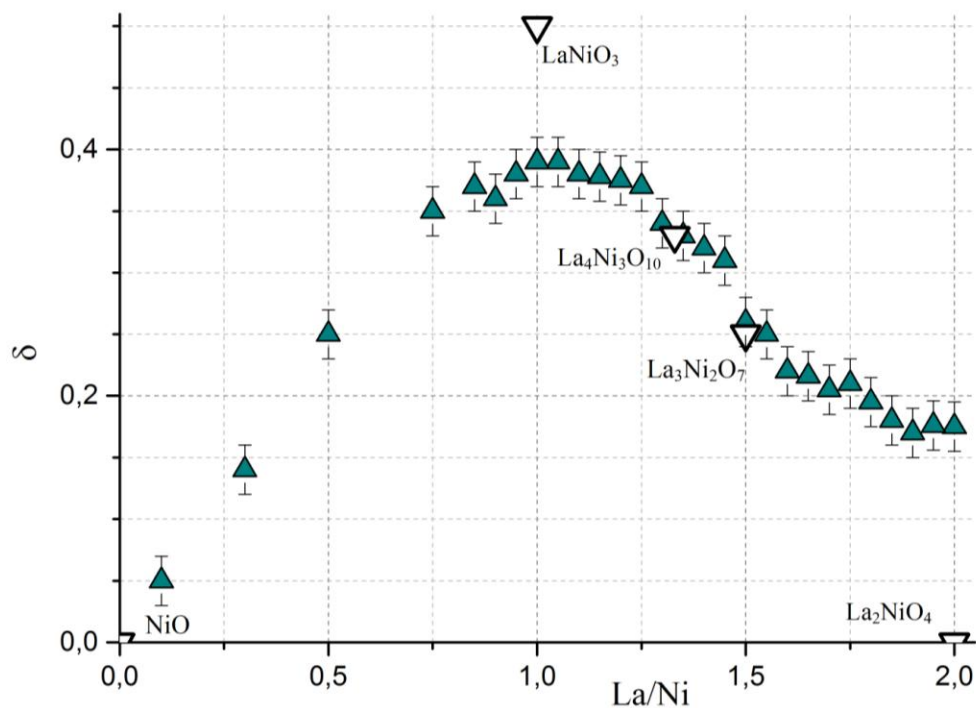


Рисунок 3.9 – Вміст надлишкового кисню в композиціях зі складом  $\text{La}_x\text{NiO}_{1,5x+1+\delta}$

Всі отримані фази можна зобразити у вигляді ряду  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1+\delta}$ , де  $\delta$  – вміст надлишкового граткового кисню (ці іони займають міжвузлові точки кристалічної решітки) на  $n$  моль іонів нікелю. Розділивши всі індекси на  $n$ , отримаємо:  $\text{La}_{1+1/n}\text{NiO}_{3+1/n+\delta}$ , де  $\delta'$  – вміст надлишкового граткового кисню на один моль іонів нікелю.

Як показали дослідження, зразки складу  $\text{La}_2\text{NiO}_4\text{-La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  мають значний вміст нестехіометричного кисню.

За даними хімічного аналізу, середній ступінь окиснення нікелю в зразках збільшується від +2,35 до +2,51 з ростом  $x$  від 0 до 0,5. Дані аналізу показують, що для  $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$   $\delta \approx 0,17$ ,  $\text{La}_{1,6}\text{NiO}_{3,63}$   $\delta \approx 0,03$ , таким чином, можна зробити висновок, що величина  $\delta'$  зменшується з ростом  $x$ , хоча загальний вміст надлишкового кисню  $\delta$  збільшується.

Виходячи з цього можна припустити, що іони кисню, які знаходяться в міжвузлових точках кристалічної ґратки, стабілізують тетрагональну структуру типу  $K_2\text{NiF}_4$ .

В результаті утворюються нестехіометричні тетрагональні оксиди загального складу  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ . При цьому на рентгенограмах порошку не спостерігається появи додаткових піків.

Ймовірно, що дефекти у додекаедричній підґратці не мають статистичного упорядкування. Так як у випадку дальнього упорядкування на рентгенограмах ми б спостерігали додаткові рефлекси [180].

Композиції  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7\text{-La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  – майже наближаються до ідеального складу. Вони представляють собою майже чисті фази Руддлесдена-Поппера з невеликими катіонними дефектами.

Зразки складу  $\text{La}_{1,3}\text{NiO}_{3,29}$  -  $\text{La}_{0,8}\text{NiO}_{2,53}$  мають значний дефіцит у оксигеновій підрешітці. Зважаючи на результати рентгенографічних досліджень, композиції в інтервалі складів  $\text{La}_{1,3}\text{NiO}_{3,29}\text{-La}_{1,05}\text{NiO}_{2,95}$  - катіон-дефіцитні фази типу  $\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  з неповністю встановленим дальнім порядком.

$\text{LaNiO}_3$  –  $\text{NiO}$  мають значний дефіцит по кисню у діапазоні співвідношень  $\text{La/Ni}$   $1 \div 0,8$ . Зразки  $\text{La}_{0,75}\text{NiO}_{2,47}$  -  $\text{La}_{0,1}\text{NiO}_{1,2}$  ідеально відповідає лінійній залежності. Зважаючи на присутність на рентгенограмах порошку рефлексів характерних для оксиду нікелю і майже однакові

параметри кристалічної ґратки, композиції можна вважати  $\text{La}_{0,75}\text{NiO}_{2,47}$  -  $\text{La}_{0,1}\text{NiO}_{1,2}$  сумішшю  $\text{LaNiO}_3 + \text{NiO}$ .

Проте, зважаючи на нелінійний характер залежності вмісту кисню у зразках  $\text{La}_{0,9}\text{NiO}_{2,73}$  і  $\text{La}_{0,8}\text{NiO}_{2,53}$  можна припустити, що вони складаються з нестехіометричного оксиду фазового складу  $\text{La}_{1-x}\text{NiO}_{3-\delta}$  і домішки оксиду нікелю.

Як видно з графіку залежності різниці вмісту кисню від ідеального, рис. 3.10, велика кількість дефектів у оксигеновій підґратці спостерігається у композицій, які можна віднести до нестехіометричних фаз. Можна припустити, що оксигенові дефекти стабілізують нестехіометричні фази.

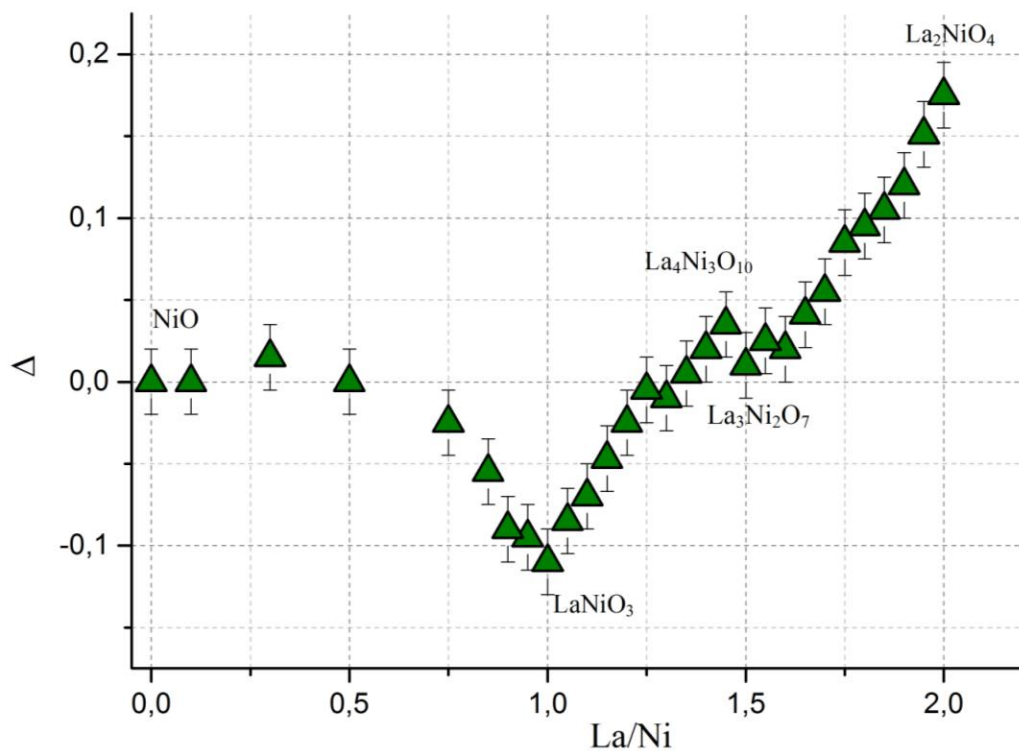


Рисунок 3.10 – Залежність відхилення від ідеального значення вмісту кисню в зразках складу  $\text{La}_x\text{NiO}_{1,5x+1+\delta}$

### 3.1.6. ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків системи La-Ni-O.

ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків системи La-Ni-O проводилися як для встановлення присутності невиданих карбонатних іонів, так і для вивчення динаміки змін спектрів у залежності від хімічного і фазового складів системи.

Як показали дані експерименту, вже після двох годин прожарювання при  $950^{\circ}\text{C}$  у ІЧ-спектрах системи відсутні коливання карбонатних і гідроксогруп. Динаміку зміни ІЧ-спектрів у області валентних коливань показано на рис. 3.11.

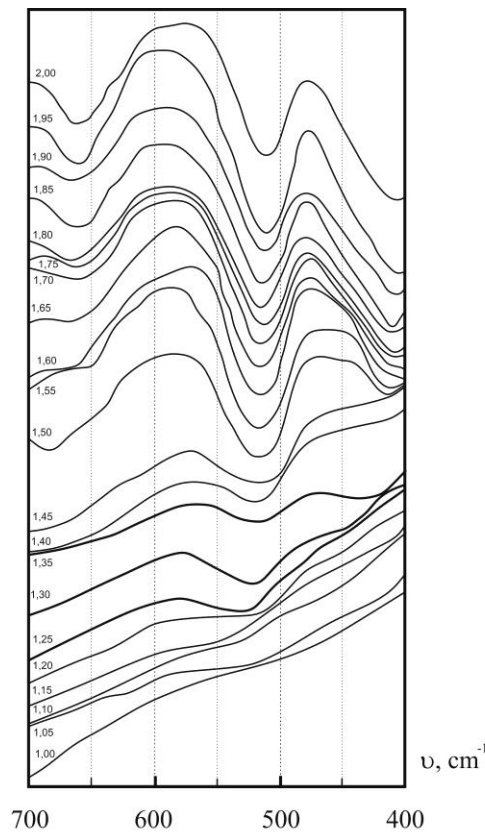


Рисунок 3.11 – ІЧ-спектри композицій  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-y}$  в області валентних коливань  $-\text{NiO}_6^-$ .

Наявність двох смуг поглинання в вищенаведеній області є наслідком коливань двох кристалографічно нееквівалентних октаедрів  $[\text{NiO}_6]$ :

$[Ni^{3+}O_6^{9-}]$  і  $[Ni^{2+}O_6^{10-}]$ . Приймаючи до уваги залежність частоти коливання від заряду центрального катіону октаедра можна віднести коливання в інтервалі 490-550  $cm^{-1}$  до коливань октаедричних угруповань  $[Ni^{2+}O_6^{10-}]$ , а коливання в інтервалі 650-700  $cm^{-1}$  до коливань  $[Ni^{3+}O_6^{9-}]$  октаедричних угруповань.

Як показано на рис.3.11, збільшення кількості шарів у ФРП  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1+\delta}$  призводить до збільшення кількості кристалографічно нееквівалентних октаедрів  $NiO_6$ :  $[Ni^{3+}O_6^{9-}]$  і  $[Ni^{2+}O_6^{10-}]$  внаслідок чого спостерігається уширення смуг та зменшення їх інтенсивності. Невпорядкованість структури зразків  $La_{1,25}NiO_{3,23}$  -  $LaNiO_{2,89}$  призводить до мало вираженого спектру.

### 3.1.7. Електрофізичні властивості зразків системи La-Ni-O.

Зразки  $La_{2-x}NiO_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) мають напівпровідниковий тип провідності. На рис.3.12 наведено залежності  $\log \sigma$  від  $1000/T$  [181]. Для зразків з високим вмістом лантану ( $x = 2; 1,9; 1,8$ ) величина провідності від температури описується експоненціальною функцією.

Причому, енергія активації провідності у зразках  $La_{2-x}NiO_{4-\delta}$  змінюється від 0,099 eV ( $x = 0$ ) до 0,056 eV ( $x = 0,2$ ) [182].

Для зразку з номінальним складом  $La_{1,7}NiO_{3,76}$  температурна залежність провідності має більш складний характер. Температурна залежність провідності  $La_{1,6}NiO_{3,63}$  проявляє лінійну залежність від температури. Тому композиції такого складу можуть бути використані як матеріали для терморезисторів. Електричний опір  $La_{1,5}NiO_{3,51}$  практично не залежить від температури.

Всі інші композиції зі співвідношенням La/Ni від 1,45 до 0,8 проявляють металічний характер залежності провідності від температури.

Відомо, що багато електропровідних оксидів d-елементів проявляють лінійну залежність між  $\ln \sigma$  і  $\ln x$  (де  $\sigma$  - провідність,  $x$  - величина нестехіометрії) [183].

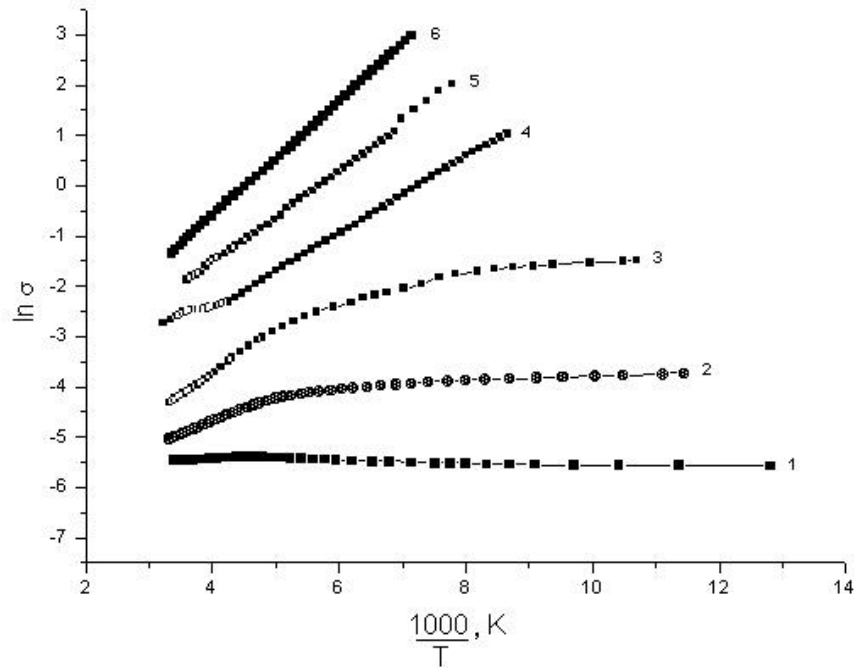


Рисунок 3.12 – Залежності електричної провідності від температури для зразків складів  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ): 1)  $x = 0,5$ ; 2)  $x = 0,4$ ; 3)  $x = 0,3$ ; 4)  $x = 0,2$ ; 5)  $x = 0,1$ ; 6)  $x = 0$ .

Подібне явище спостерігається при дослідженні купратних систем, які належать до структурного типу  $K_2\text{NiF}_4$ . Залежність між  $\ln \sigma$  і  $\ln \delta$  ( $\delta$  - величина вмісту нестехіометричного кисню) при 293 К в системі  $\text{La}_x\text{NiO}_{1,5x+1+\delta}$  також має лінійний характер (рис. 3.13), що, імовірно вказує на домінуючу роль екваторіальних -Ni-O- площин в процесі переносу електронів.

За даними йодометричного аналізу, в нікелатах лантану частина нікелю знаходиться в тривалентному стані. Зона провідності у перовськітоподібних

нікелатах утворюється внаслідок перекривання  $d_{x^2-y^2}$  і  $p_{O^{2-}}$  орбіталей іонів нікелю і кисню [184].

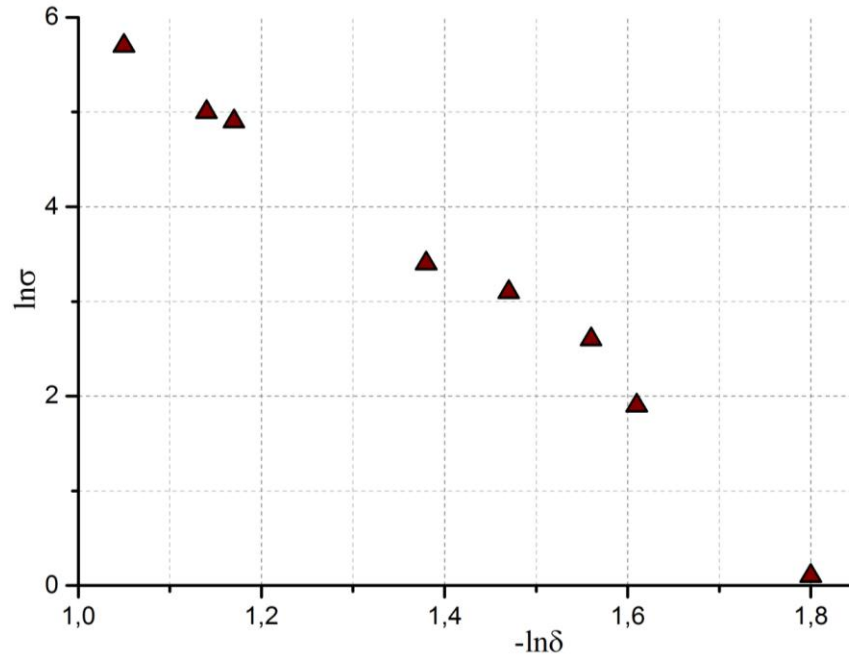


Рисунок 3.13 – Залежність провідності одержаних зразків від величини вмісту нестехіометричного кисню  $\delta$  в зразках системи  $\text{La}_x\text{NiO}_{1.5x+1+\delta}$  при  $T = 293 \text{ K}$ .

Збільшення вмісту тривалентного нікелю призводить до збільшення ступеню перекривання  $d_{x^2-y^2}$  і  $p_{O^{2-}}$  орбіталей іонів екваторіальних площин, та, відповідно, до зменшення енергетичного бар'єру між зоною провідності і валентною зоною. В результаті цього значно знижується температура переходу напівпровідник-метал і підвищується електрична провідність по площинам  $-\text{Ni-O}-$ .

### 3.2. Катіондефіцитні сполуки в системі Pr-Ni-O.

Серед лантанодів, окрім лантану, празеодим і неодим також можуть утворювати фази Руддлсдена-Поппера. На відміну від системи La-Ni-O, поки що не виявлено утворення сполуки  $\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ .

Зразки  $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4-3x/2+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) одержували методом сумісного осадження компонентів розчином карбонату калію з нітратних розчинів за методикою, описаною в главах 3.1.1-3.1.3. Шихту прожарювали 10 год при температурі  $950^\circ\text{C}$ .

Дані рентгенофазових досліджень і йодометричного аналізу на вміст кисню наведені в таб.3.5.

**Таблиця 3.5**

Результати рентгенофазових досліджень і йодометричного аналізу для досліджених композицій системи  $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4-3x/2+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Загальний склад	Фазовий склад
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,20}$	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,195}$
$\text{Pr}_{1,9}\text{NiO}_{3,98}$	$\text{Pr}_{1,9}\text{NiO}_{3,981}$
$\text{Pr}_{1,8}\text{NiO}_{3,85}$	$\text{Pr}_{1,8}\text{NiO}_{3,852}$
$\text{Pr}_{1,7}\text{NiO}_{3,69}$	$\text{Pr}_2\text{NiO}_4 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$
$\text{Pr}_{1,6}\text{NiO}_{3,66}$	$\text{Pr}_2\text{NiO}_4 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$
$\text{Pr}_{1,5}\text{NiO}_{3,53}$	$\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,05}$
$\text{Pr}_{1,4}\text{NiO}_{3,36}$	$\text{Pr}_2\text{NiO}_4 + \text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{NiO}$
$\text{Pr}_{1,33}\text{NiO}_{3,22}$	$\text{Pr}_2\text{NiO}_4 + \text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{NiO}$
$\text{Pr}_{1,2}\text{NiO}_{2,99}$	$\text{Pr}_2\text{NiO}_4 + \text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{NiO}$
$\text{PrNiO}_{2,65}$	$\text{Pr}_2\text{NiO}_4 + \text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{NiO}$

У композиціях з  $0 \leq x \leq 0,4$  згідно з рентгенофазовим аналізом основною фазою є моноклінний  $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4-3x/2+\delta}$ , з параметрами кристалічної ґратки

$a \approx 0,382$ ,  $b \approx 0,384$ ,  $c \approx 1,242$  нм,  $\beta \approx 90,4^\circ$ , що узгоджується з даними [185]. При  $0 \leq x \leq 0,2$  простежується дифракційна картина, характерна для однофазних зразків  $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4-3x/2+\delta}$  (див. табл. 3.5) з моноклінними параметрами кристалічної ґратки [186]:

$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,2} - a = 0,383(1)$ ,  $b = 0,384(1)$  та  $c = 1,243(2)$  нм,  $\gamma = 90,4(1)^\circ$ ;  
 $\text{Pr}_{1,9}\text{NiO}_{3,98} - a = 0,383(1)$ ,  $b = 0,384(1)$ ,  $c = 1,242(2)$  нм,  $\gamma = 90,2(2)^\circ$  та  
 $\text{Pr}_{1,8}\text{NiO}_{3,85} - a = 0,383(1)$ ,  $b = 0,384(1)$ ,  $c = 1,240(3)$  нм,  $\gamma = 90,3(3)^\circ$  [187]

Стабілізація моноклінного нікелату празеодиму ймовірно відбувається за рахунок катіонних вакансій. Подальше збільшення  $x$  призводить до виділення оксиду празеодиму  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

В літературі немає даних про існування  $\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ , спроби синтезувати його твердофазним методом із суміші оксидів не призвели до успіху [94]. Застосування методу сумісного осадження гідроксокарбонатів у випадку композиції з брутто складом  $\text{Pr}_{1,5}\text{NiO}_{3,53}$ , за даними рентгенофазового аналізу, показало відмінну від попередніх дифракційну картину [188].

Нова фаза (з незначною кількістю оксиду празеодиму) має характерну для орторомбічних ФРП з  $n=2$  рентгенівську дифрактограму. Подвоєння наведеного складу дає фазу Руддлсдена-Поппера (ФРП) загального вигляду  $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  (R-РЗЕ) ( $n=2$ ) –  $\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,05}$ . Важливо відмітити, що існування сполуки  $\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  не суперечить геометричним межам структур ФРП, знайденим авторами [13], ґрунтуючись за системою іонних радіусів Шеннона [11].

Параметри орторомбічної ґратки  $\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,05} - a=0,541(1)$ ,  $b=0,551(1)$  та  $c=2,046(2)$  нм, просторова група *Fmmm*. Рентгенометричні дані сполуки наведено в табл. 3.6.

Подальше зменшення відношення  $\text{Pr}/\text{Ni}$  в інтервалі  $0,5 < x \leq 1,0$  призводить до появи, крім основної фази  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ , додаткових рефлексів  $\text{NiO}$  та  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Таким чином, за результатами досліджень знайдено

утворення фаз типу Руддлсдена-Поппера загального вигляду  $\text{Pr}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  з  $n=1,2$ .

**Таблиця 3.6**

Рентгенометричні дані для  $\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,05}$

№	$d \cdot 10 \text{ нм}$	$I/I_0$	$h$	$k$	$l$
1	3,8015	5	1	1	1
2	3,6449	22	1	1	2
3	3,1030	16	1	1	4
4	2,8053	100	1	1	5
5	2,6905	56	2	0	1
6	2,4106	5	2	1	1
7	2,0772	22	2	1	5
8	2,0350	32	0	0	10
9	1,9302	7	0	1	10
10	1,9073	35	1	0	10
11	1,6888	8	3	1	2
12	1,6420	14	0	2	10
13	1,6287	10	1	0	12
14	1,6096	16	2	2	7
15	1,5760	30	0	0	13
16	1,5521	7	0	3	7

Фаза з  $n=3$ , досліджена авторами [189], в наших умовах не утворюється, імовірно, це зумовлено відсутністю додаткового тиску кисню в умовах експерименту.

### 3.3. Катіондефіцитні сполуки в системі Nd-Ni-O.

Зразки  $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4-3x/2+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) одержували методом сумісного осадження компонентів розчином карбонату калію з нітратних розчинів за методикою, описаною в главах 3.1.1-3.1.3. Шихту прожарювали 10 год при температурі  $950^\circ\text{C}$  [190].

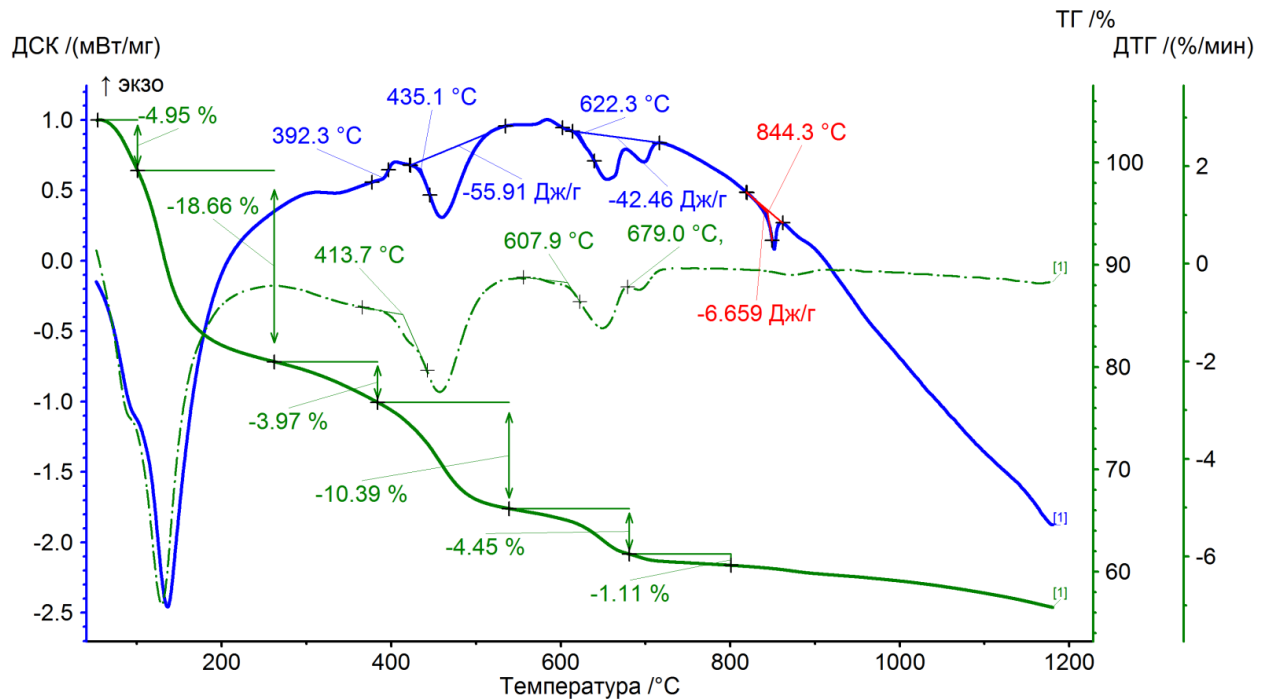


Рисунок 3.14 – ДСК/ТГ криві для  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ .

Термогравіметричний аналіз (ДСК/ТГ криві для шихти з мольним співвідношенням 2Nd:Ni наведено на рис.3.14) процесів розкладу шихти, враховуючи результати аналогічних досліджень для шихти системи La-Ni-O (розглянуті в 3.1.2-3.1.3) дозволив встановити, що при нагріванні шихти відбуваються наступні процеси:

I-й температурний інтервал ( $25 - 392^\circ\text{C}$ ), на якому спостерігається досить значний ендо-ефект (загальна втрата маси на цій ділянці становить 23,61%), відповідає видаленню хімічно незв'язаної води (адсорбованої, кристалізаційної).

Ендо-ефект, який можна побачити на II-й ділянці (392 – 520°C), супроводжується також значною втратою маси на кривій ТГ ( $\Delta m = 14,8\%$ ). Це може свідчити про розклад гідроксо-груп і перетворенню останніх на оксо-форми.

III-й температурний інтервал (622 - 720 °C), з незначною втратою маси (близько чотирьох відсотків) свідчить про остаточний розклад карбонатів з перетворенням останніх на оксо-форми.

На IV-й ділянці спостерігається незначний ендоефект, що майже не супроводжується втратою маси. Він свідчить про утворення якогось складного композиту, який є термічно стійким і не зазнає подальшого розкладу. Загальна втрата маси складає 43,35%.

Фазовий склад отриманих композицій згідно рентгенофазового аналізу, хімічний склад і середній ступінь окиснення нікелю згідно йодометричного аналізу наведено в таб. 3.7 [191].

**Таблиця 3.7**

Результати рентгенофазового аналізу зразків  $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4-3x/2+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

Загальний склад	Фазовий склад	Середній ступінь окиснення Ni
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4,19}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4,19}$	2,386
$\text{Nd}_{1,9}\text{NiO}_{4,11}$	$\text{Nd}_{1,9}\text{NiO}_{4,11}$	2,527
$\text{Nd}_{1,8}\text{NiO}_{4,01}$	$\text{Nd}_{1,8}\text{NiO}_{4,01}$	2,614
$\text{Nd}_{1,7}\text{NiO}_{3,84}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_4 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	2,58
$\text{Nd}_{1,6}\text{NiO}_{3,66}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_4 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	2,514
$\text{Nd}_{1,5}\text{NiO}_{3,53}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_4 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	2,552
$\text{Nd}_{1,4}\text{NiO}_{3,36}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_4 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$	2,512
$\text{Nd}_{1,33}\text{NiO}_{3,22}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_4 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$	2,444
$\text{Nd}_{1,2}\text{NiO}_{2,99}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_4 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$	2,386
$\text{NdNiO}_{2,65}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_4 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$	2,306

Згідно рентгенофазового аналізу зразки  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4,19}$  складаються з орторомбічної фази нікелату неодиму і невеликої домішки  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (характерний рефлекс з  $d = 0,3026$  нм).

Параметри елементарної комірки -  $a = 0,545(0)$  нм,  $b = 0,536(8)$  нм,  $c = 0,123(3)$  нм, просторова група  $Bmab$ .

Зразки  $\text{Nd}_{1,9}\text{NiO}_{4,11}$  і  $\text{Nd}_{1,8}\text{NiO}_{4,01}$  складаються з нестехіометричних фаз типу  $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  з дефіцитом іонів у неодимовій підгратці.

Структурне упорядкування октаедрів  $\text{NiO}_6$  у ромбічних нікелатах неодиму  $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  наведено на рис.3.15.

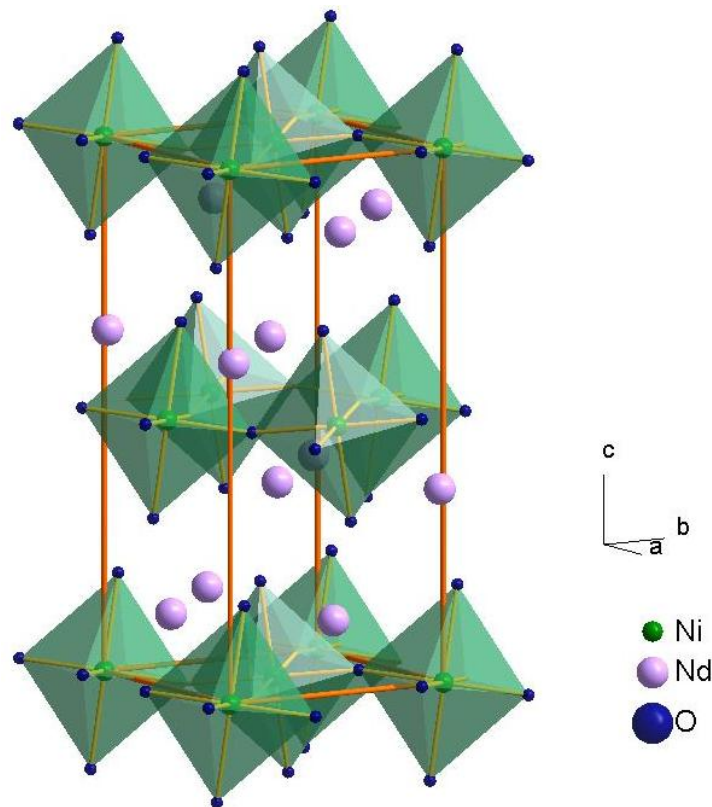


Рисунок 3.15 – Структурне упорядкування октаедрів  $\text{NiO}_6$  в ромбічних фазах  $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  (згідно координат атомів [192]).

Параметри орторомбічної елементарної комірки  $\text{Nd}_{1,9}\text{NiO}_{4,11}$  -  $a = 0,541(9)$  нм,  $b = 0,535(4)$  нм,  $c = 0,123(2)$  нм,  $\text{Nd}_{1,8}\text{NiO}_{4,01}$  -  $a = 0,541(5)$  нм,  $b = 0,535(4)$  нм,  $c = 0,123(2)$  нм.

Подальше зменшення відношення  $\text{Nd}/\text{Ni}$  в інтервалі  $0,2 < x \leq 0,5$  призводить до появи крім основної фази  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  додаткових рефлексів  $\text{NiO}$  та  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Фаза  $\text{Nd}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  в умовах експерименту не утворюється.

Подальше збільшення мольного співвідношення  $\text{Nd}/\text{Ni}$  при  $0,2 < x \leq 0,5$  призводить до появи крім основної фази  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  додаткових рефлексів оксиду неодиму і при  $0,5 < x \leq 1,0$  -  $\text{NiO}$  та  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Визначення нестехіометричного кисню йодометричним методом дозволило встановити, що зменшення вмісту неодиму призводить до зменшення кількості нестехіометричного кисню. На рис. 3.16 наведено графік залежності ступеню окиснення нікелю в зразках  $\text{Nd}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  від  $x$ .

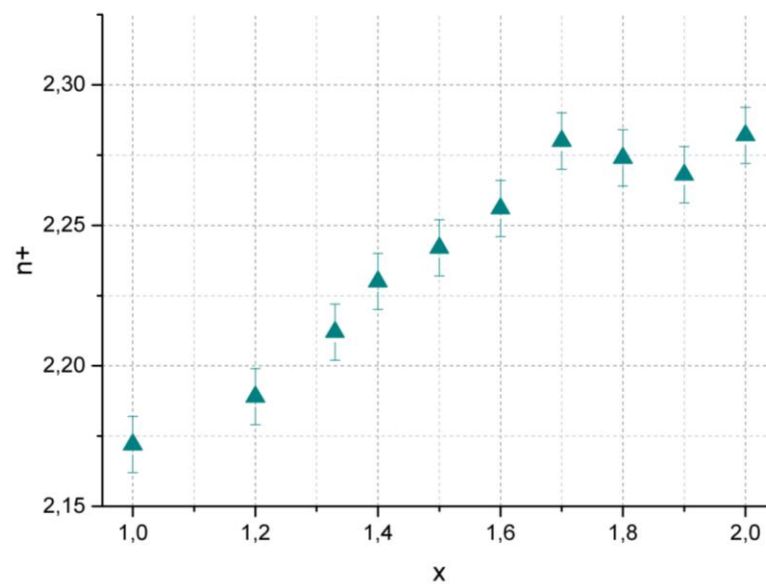


Рисунок 3.16 – Ступінь окиснення нікелю в композиціях складу  $\text{Nd}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  при різному  $x$ .

ФРП з  $n=2$  і  $3$  в наших умовах не утворюються, що зумовлено відсутністю додаткового тиску кисню, необхідного для стабілізації цих фаз.

ІЧ-спектри зразків системи  $\text{Nd-Ni-O}$  в області валентних коливань октаедрів  $\text{NiO}_6$  наведено на рис. 3.17. Подібність спектрів вказує на те, що

основна фаза в усіх зразках має одну й ту ж саму структуру, тобто  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4-\delta}$  та  $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ .

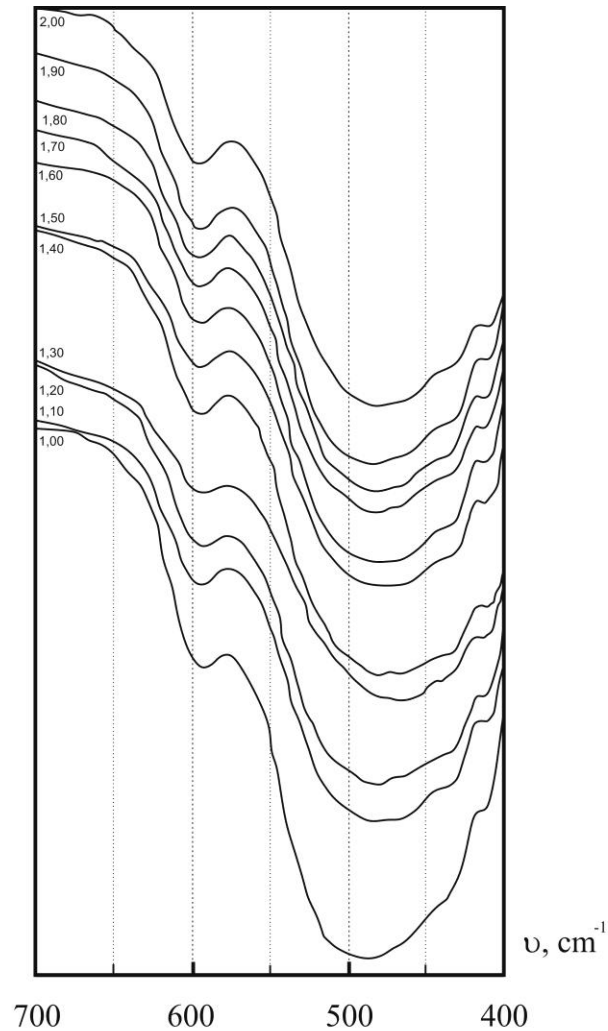


Рисунок 3.17 – ІЧ спектри композицій складу  $\text{Nd}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  при різному  $x$  в області валентних коливань октаедру  $\text{NiO}_6$ .

### 3.4. Висновки до розділу 3.

В розділі 3 розглянуто дослідження зразків системи  $\text{Ln-Ni-O}$ , де  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ . Розроблено енергозберігаючу методику синтезу складних оксидів на основі нікелю за допомогою сумісного осадження компонентів з

розчинів нітратів металів з наступною термічною обробкою отриманої шихти. Показано, що найкращі результати досягаються при використанні як осаджувача розчину  $K_2CO_3$  при мольному співвідношенні суми осаджуваних іонів до осаджувача  $n = 1,75$  і  $pH = 10-11$ .

Вивчено процеси, які відбуваються при термічній обробці шихти. За допомогою термогравіметричних досліджень визначено оптимальну температуру прожарювання шихти, яка складає  $950^\circ C$ .

Методом йодометричного титрування вивчено оксигенну стехіометрію отриманих зразків. Рентгенофазовий аналіз дозволив визначити фазовий склад композицій. Досліджено утворення нестехіометричних подвійних оксидів у системі  $Ln-Ni-O$ , де  $Ln=La, Pr, Nd$ . Вперше в широких межах синтезовано катіондефіцитні сполуки зі складами  $Ln_{2-x}NiO_4$ ,  $0,4 \leq x \leq 0$  для  $Ln=La$  і  $0,2 \leq x \leq 0$  для  $Ln=Pr, Nd$ .

В системі  $Pr-Ni-O$  вперше отримано ФРП з  $n=2$   $Pr_3Ni_2O_{7.05}$  та рентгенографічно охарактеризовано.

Досліджено електропровідність зразків  $La-Ni-O$ . Електропровідність у зразках змінюється від напівпровідникового типу для  $La_2NiO_{4.17}$  до металічного для  $LaNiO_{2.89}$ . Показано, що залежність між  $\ln \sigma$  і  $\ln \delta$  ( $\delta$  - величина вмісту нестехіометричного кисню) при  $293 K$  в системі  $La_xNiO_{1.5x+1+\delta}$  має лінійний характер, що, імовірно вказує на домінуючу роль екваторіальних  $-Ni-O-$  площин в процесі переносу електронів.

## **РОЗДІЛ 4. ВИВЧЕННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ В ІЗОМОРФНО-ЗАМЩЕНИХ НІКЕЛАТАХ, КОБАЛЬТАТАХ І МАНГАНАТАХ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ.**

В зв'язку з повідомленнями про високу каталітичну активність в реакціях окиснення метану, були досліджені перовськітоподібні нікелати лужноземельних металів, модифіковані іонами лужних металів.

Перовськіти на основі перехідних і лужноземельних металів проявляють цінні каталітичні властивості у реакціях часткового окиснення метану [193]. Конверсію метану можна проводити прямими і непрямими методами. Непрямі - полягають в окисненні природного газу до синтез-газу, який потім перероблюється в метанол, диметилловий ефір, метилтретбутиловий ефір чи використовується в процесі Фішера-Тропша [194].

Нікелат лантану  $\text{LaNiO}_3$  проявляє високу активність і селективність в процесі перетворення метану в синтез-газ [162]. Інший шлях переробки метану полягає в селективному окисненні природного газу до  $\text{C}_2$ -вуглеводнів, оксигенатів і безокиснювальна конверсія метану в бензол та інші вуглеводні. Деякі перовськітоподібні складні оксиди можуть окиснювати метан до вищих вуглеводнів [195].

### **4.1. Особливості синтезу зразків і фазоутворення складних нікелатів, кобальтатів і манганатів лужноземельних металів**

Нами були отримані зразки допованих іонами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  нікелатів стронцію і досліджена їх активність у реакціях часткового окиснення метану до  $\text{C}_2$ -вуглеводнів. Для порівняння також синтезували аналогічні композиції на основі мангану і кобальту.

Зважаючи на те, що в деякі композиції входили лужні метали, для синтезу зразків було вибрано золь-гель метод описаний в розділі 2.3. Термічну обробку шихти проводили при 950°C впродовж 10 годин.

Зразки складу  $MeNiO_2$  ( $Me = Mg, Ca$ ) синтезовані золь-гель методом складаються з твердого розчину на основі оксиду нікелю.

Аналогічні композиції  $MeNiO_2$  ( $Me = Sr, Ba$ ) містять в своїй структурі надлишковий кисень і мають перовськітоподібну гексагональну елементарну решітку, просторова група  $R\bar{6}_3/mmc$ . Будову елементарної комірки наведено на рис. 4.1.

Параметри елементарних комірок немодифікованих зразків складу  $MeNiO_2$  ( $Me = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) наведено у таб. 4.1.

**Таблиця. 4.1**

Параметри елементарних комірок  $MeNiO_{2+\delta}$  ( $Me=Ca, Sr, Ba$ )

Склад	Параметри ґратки		
	$a$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup> ,
$MgNiO_2$	0,417(9)	-	0,0729(8)
$CaNiO_2$	0,482(0)	-	0,111(9)
$SrNiO_{2,4}$	0,544(6)	0,393(7)	0,101(1)
$BaNiO_{2,45}$	0,569(7)	0,473(1)	0,132(9)

За даними рентгенофазових досліджень зразки на основі кобальтату стронцію практично однофазні, з невеликою домішкою  $Co_3O_4$ . Рентгенограми вказують на утворення складних оксидних фаз зі структурою типу  $Sr_6Co_5O_{15-\delta}$ . Причому, рентгенограма чистого кобальт-дефіцитного  $Sr_6Co_5O_{15-\delta}$  не має рефлексів, характерних  $Co_3O_4$  [196]. Отже, в умовах експерименту утворюються складні кобальтати на основі гексагонального  $Sr_6Co_5O_{15-\delta}$  з упорядкованими дефектами кобальту і кисню [197].

Манганати стронцію мають кубічну перовськітну гратку.

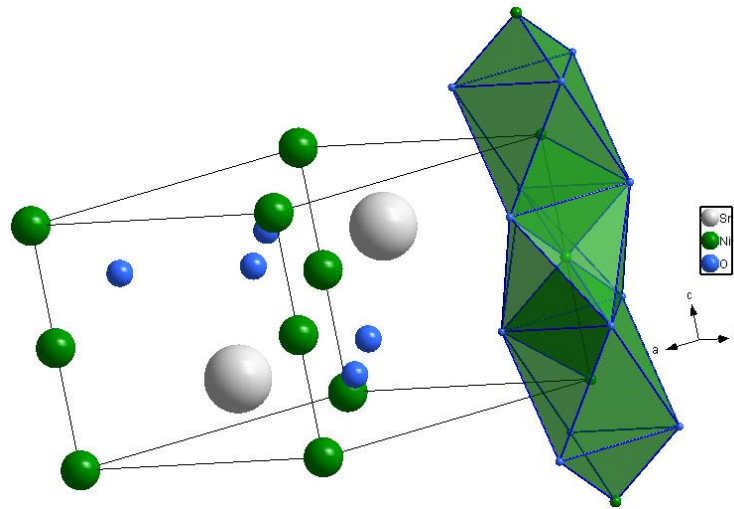


Рисунок 4.1 – Кристалічна будова гексагональних фаз складу SrNiO<sub>2,4</sub> (відповідно до координат атомів [198]).

Натрій повністю заміщує стронцій у зразках (ефективні іонні радіуси -  $r(\text{Sr}^{2+})$ (к.ч. XII)=0,144 нм,  $r_{\text{Na}^+}$ (XII)=0,139 нм) . Іони  $\text{Li}^+$  ( 0,92 нм для к.ч. VIII) і  $\text{K}^+$  (1,64 нм для к.ч. XII) значно відрізняються по розміру від  $\text{Sr}^{2+}$ , тому літій і калій лише в незначній мірі заміщують стронцій. Надлишок іонів літію і калію видаляються при термічній обробці. Цим пояснюється підвищений вміст оксидів нікелю, мангану і кобальту в зразках, які містять літій і калій. Нікель і манган-вмісні зразки містять фази типу SrNiO<sub>2,4</sub> і SrMnO<sub>3</sub> з незначними домішками оксидів нікелю і мангану.

Зразки після проходження каталітичного процесу окиснення метану мають рентгенограми з дуже розмитими піками, що вказує на відсутність у реакційної маси дальнього порядку і її аморфність.

Параметри гратки досліджених композицій до проходження каталітичного процесу наведено у таблиці 4.2.

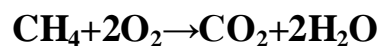
Таблиця. 4.2

Параметри елементарних комірок оксидних каталізаторів на основі гексагональних перовськітів, модифікованих лужними металами

Склад	Параметри ґратки	
	а, нм	с, нм
$\text{Sr}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{NiO}_{2,38}$	0,538(2)	0,390(1)
$\text{SrNi}_{0,75}\text{Li}_{0,25}\text{NiO}_{2,42}$	0,542(9)	0,391(2)
$\text{Sr}_{0,75}\text{K}_{0,25}\text{NiO}_{2,36}$	0,537(9)	0,389(8)
$\text{Sr}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{CoO}_{2,56}$	0,546(9)	0,412(9)
$\text{SrCoO}_{2,61}$	0,545(9)	0,415(9)
$\text{SrLi}_{0,05}\text{CoO}_{2,64}$	0,545(9)	0,412(5)
$\text{Sr}_{0,75}\text{K}_{0,25}\text{CoO}_{2,46}$	0,545(9)	0,411(8)
$\text{Sr}_{0,75}\text{Li}_{0,125}\text{Na}_{0,125}\text{CoO}_{2,56}$	0,546(3)	0,412(6)
$\text{Sr}_{0,75}\text{Na}_{0,125}\text{K}_{0,125}\text{CoO}_{2,42}$	0,546(3)	0,411(1)

#### 4.2. Дослідження каталітичних властивостей.

Всі досліджені композиції проявляють каталітичну активність у реакціях окиснення метану. Проте нікелати і кобальтати лантану, а також оксид кобальту  $\text{Co}_3\text{O}_4$  повністю окиснюють метан до діоксиду карбону і води:

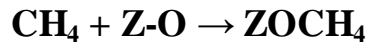


Виміри каталітичної активності допованих іонами лужних металів нікелатів і кобальтатів показали значну ефективність у реакціях часткового окиснення метану до  $\text{C}_2$ -вуглеводнів. При цьому кількість  $\text{CO}$  в вихідних газах незначна. Композиції можуть бути застосовані як матеріал для електродів паливних комірок, або як каталізатори допалювання палива.

Загальна схема часткового окиснення метану [199]:



Механізм окиснення включає в себе адсорбцію метану на поверхні каталізатору і утворення оксометанового комплексу [200]:



Який далі розкладається з утворенням метил радикалу і адсорбованого гідроксил-радикалу:



Метил-радикали рекомбінують до етану, який в свою чергу перетворюється в етилен, або вищі вуглеводні. Адсорбований гідроксил радикал рекомбінує до:



Дані вимірів каталітичної активності вивчених оксидів наведено у таблицях 4.3-4.6. Для порівняння також показані дані каталітичної активності для  $\text{LaCoO}_3$  і  $\text{LaNiO}_3$ .

Як видно з таблиці 4.3, нікелати і кобальтати лантану проявляють каталітичні властивості в процесі повного окиснення вуглеводнів до оксидів вуглецю і води. Можливе застосування таких композицій як каталізаторів допалювання продуктів неповного згоряння вуглеводнів [201].

Нікелат і кобальтат стронцію проявляють активність у реакціях окислення метану до етилену. Причому легування сполуки лужними металами – натрієм і калієм призводить до значного підвищення каталітичної активності [199]. Подібний ефект спостерігається в процесі Фішера-Тропша, де оксиди лужних металів грають роль промоторів каталізаторів.

З ростом температури селективність по  $\text{C}_2$ -вуглеводням знижується, а по вуглекислому газу зростає. Причому особливо різка зміна селективності з температурою проявляється у недопованих каталізаторів.

Таблиця 4.3

Характеристики каталізаторів (S – площа поверхні, T – температура, X – ступінь перетворення та S(C<sub>2+</sub>)-селективність)

Каталізатор	S <sub>пит.</sub> , м <sup>2</sup> /г	m, г	T, К	X, %	S(C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> ), %
LaNiO <sub>3-δ</sub>		5,2	973	1,95	0
SrNiO <sub>3-δ</sub>	1,48	6,9	948	4,7	95,8
Sr <sub>0,75</sub> Na <sub>0,25</sub> NiO <sub>3-δ</sub>	1,05	6,9	973	17,4	99,8
SrNi <sub>0,75</sub> Li <sub>0,25</sub> NiO <sub>3-δ</sub>	1,41	6,1	973	22,5	99,7
BaNiO <sub>3-δ</sub>	7,26	6,5	973	6,5	94,9
SrMnO <sub>3-δ</sub>	1,88	6,1	1023	5,7	8,1
Sr <sub>0,75</sub> Na <sub>0,25</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	1,12	6,3	973	5,8	2,1
Sr <sub>0,75</sub> Na <sub>0,125</sub> K <sub>0,125</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	1,09	6	973	3,8	76,6
Sr <sub>0,75</sub> K <sub>0,25</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	1,71	6,7	973	4,0	95,8
SrMn <sub>0,75</sub> Li <sub>0,25</sub> O <sub>3-δ</sub>	1,76	5,4	973	1,6	76,1
SrCo <sub>0,9</sub> O <sub>3-δ</sub>	1,42	6,6	973	2,2	91,7
Sr <sub>0,75</sub> Na <sub>0,25</sub> CoO <sub>3-δ</sub>	1,93	6,9	973	7,1	94,8
Sr <sub>0,75</sub> Na <sub>0,125</sub> K <sub>0,125</sub> CoO <sub>3-δ</sub>	0,75	6,9	973	7,3	97,5
Sr <sub>0,75</sub> K <sub>0,25</sub> CoO <sub>3-δ</sub>	0,78	6,1	973	5,2	97,7
SrCo <sub>0,75</sub> Li <sub>0,25</sub> O <sub>3-δ</sub>	1,48	5,3	973	4,5	100
LaCoO <sub>3-δ</sub>	5,21	6,2	973	13,5	0

Свіжі зразки каталізаторів у ході повторних циклів окиснення відновлення збільшували свою активність при високій початковій селективності. В подальшому каталізатори зберігали свою активність і селективність не зважаючи на кількість циклів процесу.

Підвищення активності каталізаторів початкових циклах не обумовлено збільшенням його питомої поверхні. Навпаки, питома поверхня досліджуваних зразків зменшувалась, наприклад у  $\text{Sr}_{0,75}\text{Na}_{0,125}\text{K}_{0,125}\text{CoO}_{2,42}$  з 0,9 до 0,21 м<sup>2</sup>/г.

Таблиця 4.4

Селективність зразків у реакціях каталітичного окиснення метану

Каталізатор	Конверсія, %	Селективність, %						
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>
SrCoO <sub>3-x</sub>	12,8	20,9	16,1	0,9	0,5	-	61,1	38,4
Sr <sub>0,75</sub> K <sub>0,25</sub> CoO <sub>3-x</sub>	18,7	44,3	30,5	1,9	1,8	0,9	20,6	79,4
Sr <sub>0,75</sub> Na <sub>0,25</sub> CoO <sub>3-x</sub>	26,9	46,0	22,2	1,7	1,2	0,6	28,3	71,7
Sr <sub>0,75</sub> K <sub>0,25</sub> MnO <sub>3-x</sub>	19,0	16,1	24,3	0,6	0,8	-	58,2	41,8
Sr <sub>0,75</sub> Na <sub>0,25</sub> MnO <sub>3-x</sub>	10,1	8,3	19,1	0,3	0,3	-	72,0	28,0
Sr <sub>0,75</sub> K <sub>0,125</sub> Na <sub>0,125</sub> CoO <sub>3-x</sub>	18,7	39,5	29,9	2,1	1,9	-0,8	25,8	74,2

Таблиця 4.5

Вплив температури на селективність каталізатору SrNi<sub>0,75</sub>Li<sub>0,25</sub>O<sub>3-x</sub>

№	Т, К	X, %	Селективність, %					
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>
1	973	22,5	64,5	29,3	3,5	0,0	2,5	99,7
2	998	6,2	51,2	42,8	1,9	2,8	0,8	99,5
3	1023	3,3	49,6	41,0	6,6	0,9	0,6	98,8
4	923	6,3	24,4	65,8	2,2	7,5	0	100
5	923	6,8	29,0	60,0	3,5	7,5	0	100
6	973	10,2	54,4	37,6	3,1	3,5	1,4	100
7	998	6,8	60,0	33,4	4,1	1,3	1,2	100
8	973	10,0	53,1	38,3	3,3	3,7	1,7	100
9	973	9,1	51,6	40,3	3,4	3,3	1,4	100
10	973	7,9	48,3	44,0	3,4	3,3	1,0	100
11	973	5,4	46,1	47,9	3,3	2,0	0,7	100

Результати вимірювання каталітичних властивостей в досліджуваних композиціях показали, що  $\text{LaNiO}_3$  і  $\text{LaNiO}_3$  каталізують реакцію повного окиснення метану. Заміна тризарядного іону  $\text{La}^{3+}$  на двозарядні  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$  призводить до зміни характеру окиснення, відбувається неповне окиснення метану з утворенням основного продукту етилену.

Таблиця 4.6

Каталітична активність перовськітів при різних температурах

Каталізатор	T, °C	Ступінь конверсії %	Вихід $\text{C}_2^+$	Селективність, %	
				по $\text{C}_2^+$	по $\text{CO}_2$
$\text{Ba}_{0,75}\text{K}_{0,25}\text{CoO}_3$	700	3,6	3,3	92,2	4,8
	750	6,7	6,0	88,6	11,4
	775	4,9	8,7	87,7	12,3
$\text{Ba}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{CoO}_3$	700	0,2	0,2	100	0
	750	3,7	3,0	81,0	19,0
	775	4,8	0,9	18,7	81,3
$\text{Sr}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{MnO}_3$	700	5,8	0,12	2,1	97,9
	750	10,0	2,8	28,0	72,0
	775	15,5	6,8	43,9	56,1
$\text{Sr}_{0,75}\text{K}_{0,25}\text{MnO}_3$	700	4,0	3,8	95,0	5,0
	750	8,2	7,9	96,3	3,7
	775	14,0	12,7	90,7	9,3
$\text{LaNiO}_3$	700	2,8	-	-	100
	750	7,2	-	-	100
	775	10,5	-	-	100

Часткове заміщення іонів  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$  на однозарядні іони  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  призводить до підвищення селективності і активності каталізатору.

Такі закономірності можуть бути поясненими виникненням великої кількості дефектів у кристалічній ґратці, внаслідок чого значно підвищуються дифузійні властивості кисню в каталізаторі.

#### 4.3. Електрофізичні властивості складних нікелатів, кобальтатів і манганатів лужноземельних металів з каталітичними властивостями.

Всі зразки перовськітів на основі нікелатів, кобальтатів і манганатів лужноземельних металів проявляють електричну провідність на межі напівпровідник-метал.

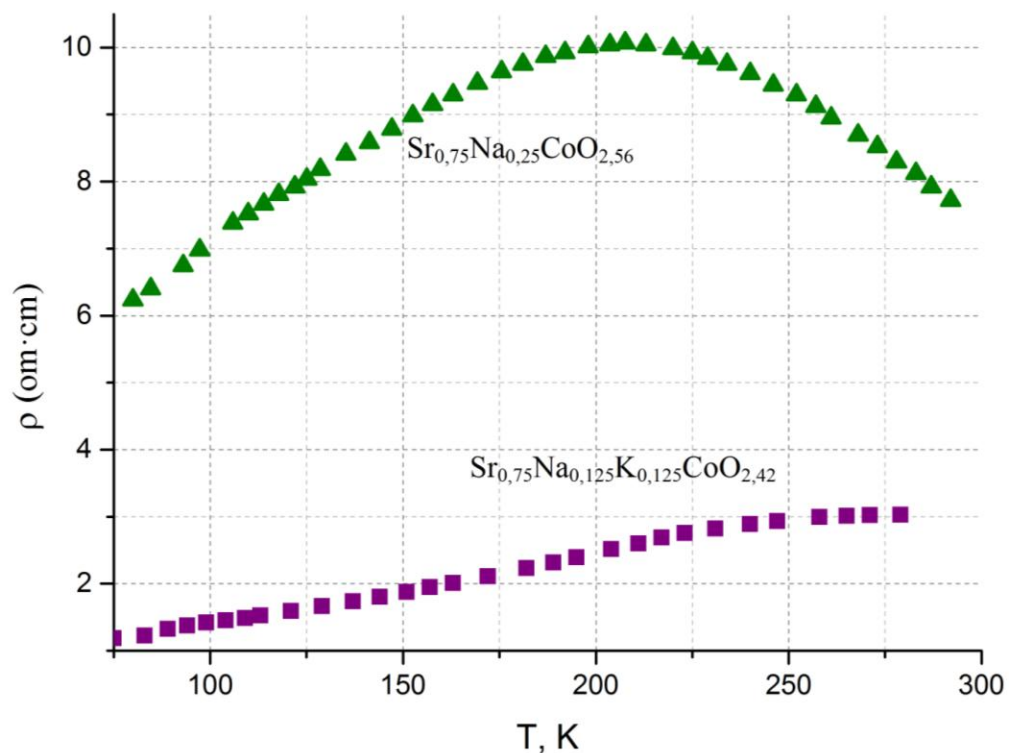


Рисунок 4.2 – Температурна залежність питомого електричного опору каталізаторів на основі кобальтатів стронцію.

На рис. 4.2. наведено зміну електричної провідності зразків  $Sr_{0,75}Na_{0,25}CoO_{2,56}$  і  $Sr_{0,75}Na_{0,125}K_{0,125}CoO_{2,42}$  від температури. Як видно з

малюнку, допований натрієм зразок має більшу провідність ніж натрієво-калієвий зразок.

Це означає, що калій, на відміну від натрію, неповністю входить в ґратку кобальтату стронцію. Тому реальна ступінь окислення кобальту в  $\text{Sr}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{CoO}_{2,56}$  дещо вища, ніж в допованому калієм зразку. Більш високий вміст іонів  $\text{Co}^{3+}$  і  $\text{Co}^{4+}$  призводить підвищення електропровідності зразків.

Також слід зазначити, що електропровідність зразків корелює з каталітичними властивостями. Так, всі зразки як з високою так і низькою провідністю мають невисокі каталітичні показники в реакціях перетворення метану в вищі алкани. Найкращі результати показують речовини з напівпровідниковим типом електропровідності.

#### **4.4. Висновки до розділу 4.**

В розділі 4 розглянуто дослідження каталітичних властивостей у нікелатах, кобальтатах і манганатах стронцію і барію, допованих іонами лужних металів. Досліджено фазовий склад зразків.

Показано, що часткове заміщення іонів  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$  на однозарядні іони  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  призводить до підвищення селективності і активності каталізатору, що може бути пояснено підвищенням кількості дефектів у кристалічній ґратці, внаслідок чого значно зростають дифузійні властивості кисню в каталізаторі.

Встановлено, що свіжі зразки каталізаторів у ході повторних циклів окиснення відновлення збільшували свою активність при високій початковій селективності. В подальшому каталізатори зберігали свою активність і селективність не зважаючи на кількість циклів процесу.

## РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ В ФАЗАХ РУДДІЕСДЕНА ПОППЕРА $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ( $n = 2, 3 \text{ i } \infty$ ).

Ізоморфне-заміщення лантану в системі La-Ni-O досить детально досліджено лише для нікелату  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Для всіх інших фаз нікелатів лантану ізоморфні композиції або взагалі не відомі в літературі, або синтезовані в обмежених інтервалах заміщення.

### 5.1. Ізоморфне заміщення в системі $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Me=Ca, Sr, Ba)

Ізоморфне заміщення в  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  в літературі вивчено лише в невеликих інтервалах для сполук  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Нами було проведено дослідження ізоморфного заміщення іонів лантану на іони лужноземельних металів в широких інтервалах  $0 < x \leq 2,0$  для композицій  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Me = Ca, Sr, Ba).

Зразки одержували методом сумісного осадження компонентів розчином карбонату калію з нітратних розчинів за методикою, описаною в розділах 3.1.1-3.1.3. Шихту прожарювали 10 год при температурі  $950^\circ\text{C}$ .

Електронно-мікроскопічне дослідження отриманих зразків системи  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Me = Ca, Sr, Ba) дало змогу встановити гомогенність зразків і розміри мікрочасток оксидів.

На рис. 5.1 наведено мікрофотографію мікрокристалів  $\text{La}_{2,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_2\text{O}_{6,96}$  зроблену за допомогою електронного скануючого мікроскопу при збільшенні  $\times 13000$ . Структура зразка однорідна, розміри кристалів зразків  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) становлять в середньому від 200 до 1000 нм.

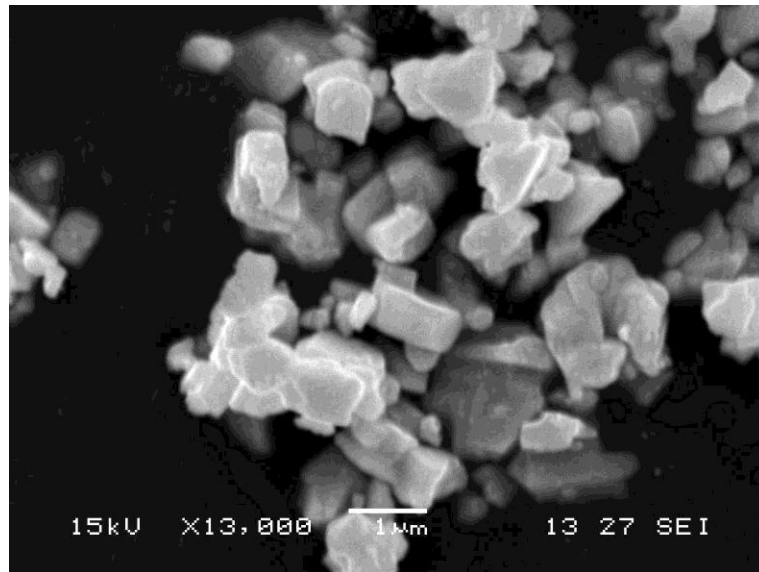


Рисунок 5.1 – Мікрокристали зразка  $\text{La}_{2,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_2\text{O}_{6,96}$ , синтезованого методом сумісного осадження компонентів (знято електронним скануючим мікроскопом JEOL JSM 5900LV, X13000).

### 5.1.1. Особливості фазоутворення і рентгенографічні характеристики складних оксидів у системі $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Me = Ca, Sr, Ba).

Стехіометрію композицій, досліджену за допомогою йодометричного аналізу, результати рентгенофазового аналізу і параметри кристалічної ґратки  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Me = Ca, Sr, Ba) наведено в таблицях 5.1-5.3 для кальцієвої, стронцієвої і барієвої системи відповідно.

Рентгенофазовий аналіз дав змогу встановити, що тверді розчини на основі ромбічного  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  складу  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  утворюються в інтервалі заміщень  $0 < x \leq 0,8$  [202].

$\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  і  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  мають область гомогенності зразків  $0 < x \leq 0,4$  [203].

Ізоморфно-заміщені композиції  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) кристалізуються у орторомбічній кристалічній ґратці, просторова група

*Fmmm*. На рис. 5.2 наведено кристалічну будову орторомбічної фази складу  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Me = Ca, Sr, Ba).

Таблиця 5.1

Стехіометрія, фазовий склад і параметри ґратки  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

Загальний склад	Фазовий склад	Параметри ґратки			
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,08}$	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,08}$	0,539(7)	0,544(8)	2,054(1)	0,604(0)
$\text{La}_{2,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_2\text{O}_{6,96}$	$\text{La}_{2,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_2\text{O}_{6,96}$	0,537(1)	0,546(1)	2,051(5)	0,601(4)
$\text{La}_{2,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_2\text{O}_{6,75}$	$\text{La}_{2,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_2\text{O}_{6,75}$	0,537(1)	0,546(1)	2,041(9)	0,598(3)
$\text{La}_{2,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Ni}_2\text{O}_{6,54}$	$\text{La}_{2,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Ni}_2\text{O}_{6,54}$	0,537(1)	0,545(8)	2,034(9)	0,596(6)
$\text{La}_{2,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Ni}_2\text{O}_{6,44}$	$\text{La}_{2,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Ni}_2\text{O}_{6,44}$	0,534(1)	0,545(2)	2,029(1)	0,590(6)
$\text{La}_{2,0}\text{Ca}\text{Ni}_2\text{O}_{6,31}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,3784(3)	-	1,251(2)	0,179(6)
$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{1,2}\text{Ni}_2\text{O}_{6,17}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,3782(3)	-	1,250(2)	0,179(6)
$\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{1,4}\text{Ni}_2\text{O}_{6,05}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,3786(3)	-	1,251(2)	0,179(5)
$\text{La}_{1,4}\text{Ca}_{1,6}\text{Ni}_2\text{O}_{5,90}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,3792(4)	-	1,248(2)	0,179(6)
$\text{La}_{1,2}\text{Ca}_{1,8}\text{Ni}_2\text{O}_{5,78}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,3790(4)	-	1,249(2)	0,179(7)
$\text{LaCa}_2\text{Ni}_2\text{O}_{5,65}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,3799(4)	-	1,251(2)	0,181(7)

Дані рентгенофазового аналізу підтверджуються результатами йодометричного аналізу стехіометрії по кисню, так, хід залежності середньої ступені окиснення нікелю має злам на межі значення величини ізоморфної ємності систем (рис.5.3).

Зразки системи  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) за межею гомогенності ( $1,0 \leq x \leq 2,0$  для M = Ca;  $0,8 \leq x \leq 2,0$  для M = Sr і  $0,6 \leq x \leq 2,0$  для M= Ba) складаються з тетрагональної  $K_2\text{NiF}_4$ -фази складу  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{NiO}_{4-y}$  і кубічного оксиду нікелю, які утворюються за такою схемою:



Таблиця 5.2

Стехіометрія і фазовий склад зразків  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ).

Загальний склад	Фазовий склад	Параметри ґратки			
		$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,08}$	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,08}$	0,539(7)	0,544(8)	2,054(1)	0,604(0)
$\text{La}_{2,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_2\text{O}_{6,91}$	$\text{La}_{2,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_2\text{O}_{6,91}$	0,540(1)	0,548(1)	2,041(4)	0,604(1)
$\text{La}_{2,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_2\text{O}_{6,62}$	$\text{La}_{2,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_2\text{O}_{6,62}$	0,539(2)	0,543(3)	2,050(1)	0,600(6)
$\text{La}_{2,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ni}_2\text{O}_{6,53}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,378(6)	-	1,263(9)	0,180(6)
$\text{La}_{2,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_2\text{O}_{6,48}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,379(1)	-	1,263(1)	0,181(8)
$\text{La}_2\text{SrNi}_2\text{O}_{6,46}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,3798(3)	-	1,263(2)	0,181(6)
$\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Ni}_2\text{O}_{6,37}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,3792(3)	-	1,262(2)	0,181(2)
$\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Ni}_2\text{O}_{6,30}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,3798(5)	-	1,261(8)	0,181(6)
$\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Ni}_2\text{O}_{6,21}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,3799(4)	-	1,262(2)	0,182(0)
$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Ni}_2\text{O}_{6,11}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,3799(1)	-	1,263(2)	0,181(7)
$\text{LaSr}_2\text{Ni}_2\text{O}_{6,03}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,380(2)	-	1,262(2)	0,182(2)

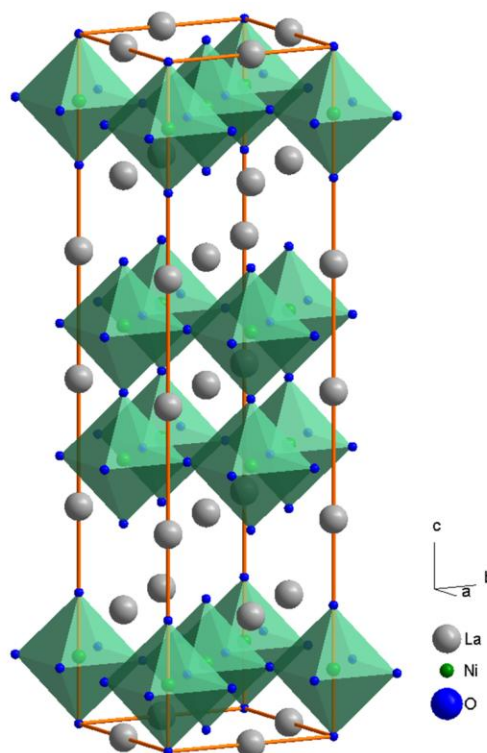


Рисунок 5.2 – Кристалічна будова ромбічних фаз загального складу  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) (координати атомів згідно [94]).

Таблиця 5.3

Стехіометрія, фазовий склад і параметри ґратки зразків досліджених композицій складу  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

Загальний склад	Фазовий склад	Параметри ґратки				Середній ступінь окислення Ni
		$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,08}$	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,08}$	0,539(7)	0,544(8)	2,054(1)	0,604(0)	2,56
$\text{La}_{2,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Ni}_2\text{O}_{6,86}$	$\text{La}_{2,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Ni}_2\text{O}_{6,86}$	0,541(8)	0,545(9)	2,060(0)	0,608(9)	2,46
$\text{La}_{2,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Ni}_2\text{O}_{6,69}$	$\text{La}_{2,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Ni}_2\text{O}_{6,69}$	0,542(4)	0,547(0)	2,070(0)	0,614(3)	2,39
$\text{La}_{2,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Ni}_2\text{O}_{6,56}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,382(7)	-	1,27(8)	0,187(2)	2,36
$\text{La}_{2,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Ni}_2\text{O}_{6,50}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,383(3)	-	1,28(6)	0,188(9)	2,40
$\text{La}_2\text{BaNi}_2\text{O}_{6,50}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,383(5)	-	1,28(1)	0,188(3)	2,50
$\text{La}_{1,8}\text{Ba}_{1,2}\text{Ni}_2\text{O}_{6,50}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,384(4)	-	1,28(1)	0,189(3)	2,60
$\text{La}_{1,6}\text{Ba}_{1,4}\text{Ni}_2\text{O}_{6,49}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,383(2)	-	1,28(2)	0,188(3)	2,69
$\text{La}_{1,4}\text{Ba}_{1,6}\text{Ni}_2\text{O}_{6,48}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,384(3)	-	1,28(2)	0,189(4)	2,78
$\text{La}_{1,2}\text{Ba}_{1,8}\text{Ni}_2\text{O}_{6,50}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,383(6)	-	1,27(5)	0,187(6)	2,90
$\text{LaBa}_2\text{Ni}_2\text{O}_{6,55}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y}+\text{NiO}$	0,384(1)	-	1,27(8)	0,188(5)	3,05

Графіки залежностей параметрів кристалічної решітки від ступеню заміщення  $x$  показано на рис. 5.3.

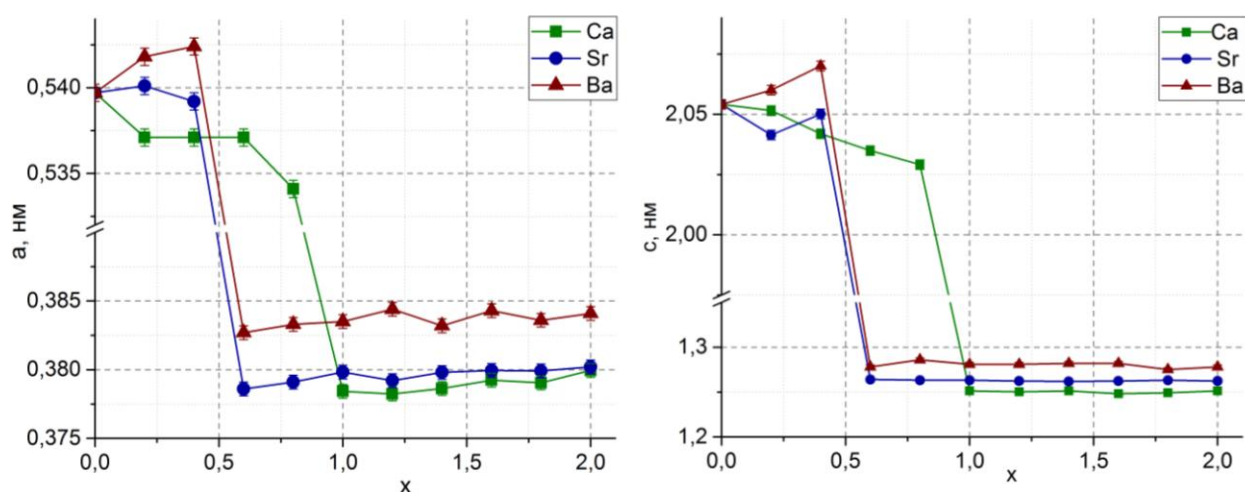


Рисунок 5.3 - Залежності параметрів кристалічної решітки від ступеню заміщення  $x$  в зразках системи  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 2$ ).

З рисунку видно, що на параметри кристалічної решітки впливають не тільки геометричні фактори (розміри іонів), а й вміст кисню в зразках. Так, параметри стронцій-вмісної системи майже не змінюються, хоча мали дещо зростати, відповідно до розмірів іонів. Більша область гомогенності для кальцію може бути обумовленою як подібністю розміру іону  $\text{Ca}^{2+}$  до лантану, так і наявністю орторомбічної деформації структури.

### 5.1.2. Оксигенна стехіометрія в системі $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Me=Ca, Sr, Ba).

За даними хімічного аналізу, заміщення лантану на кальцій призводить до різкого зменшення середнього ступеню окиснення нікелю від +2,63 ( $x = 0$ ) до +2,34 ( $x = 0,8$ ) (див. рис. 5.4). Ця область відповідає області існування твердих розчинів у системі. У області двофазної системи  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{NiO}_{4-\delta} + \text{NiO}$  зміна ступеню окиснення нікелю також має лінійну залежність, але відповідає лінії з значно меншим кутом нахилу [204].

Середній ступінь окиснення нікелю в системах  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  і  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  зменшується в зоні гомогенності в стронцієвій системі від +2,58 ( $x = 0$ ) до +2,32 ( $x = 0,4$ ), та в барієвій системі, відповідно, від +2,59 ( $x = 0$ ) до +2,39 ( $x = 0,4$ ). Зі збільшенням  $x$  середній ступінь окиснення нікелю зростає до +2,53 і +3,05 при  $x = 2$  для стронцієвої і барієвої систем відповідно.

Для пояснення поведінки залежностей вмісту тривалентного нікелю, дефіциту кисню в ізоморфно-заміщених системах і величини ізоморфної ємності системи  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) мають важливе значення геометричні фактори та типові координаційні числа іонів [205].

По перше в решітці  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  лантан може бути в двох різних положеннях з різними координаційними числами – IX і XII.

Так, згідно таблиці іонних радіусів Шеннона [11], радіус іона  $\text{Ca}^{2+}$  в положенні кристалічної гратки з координаційним числом  $r_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{IX}} = 0,118$  нм, а

для координаційного числа XII  $r_{Ca^{2+}}^{XII} = 0,134$  нм. Відповідні параметри для іону лантану -  $r_{La^{3+}}^{IX} = 0,122$  нм і  $r_{La^{3+}}^{XII} = 0,136$  нм. Отже, геометричні параметри іонів лантану і кальцію дуже подібні, при ізоморфному заміщенні буде мати значення тільки фактор появи великої кількості кисневих вакансій внаслідок гетеровалентного заміщення, що призводить в  $La_{3-x}Ca_xNi_2O_{7-\delta}$  до розкладу при високих значеннях  $x$  на тетрагональну фазу Руддлессдена-Поппера з  $n=1$  і оксид нікелю.

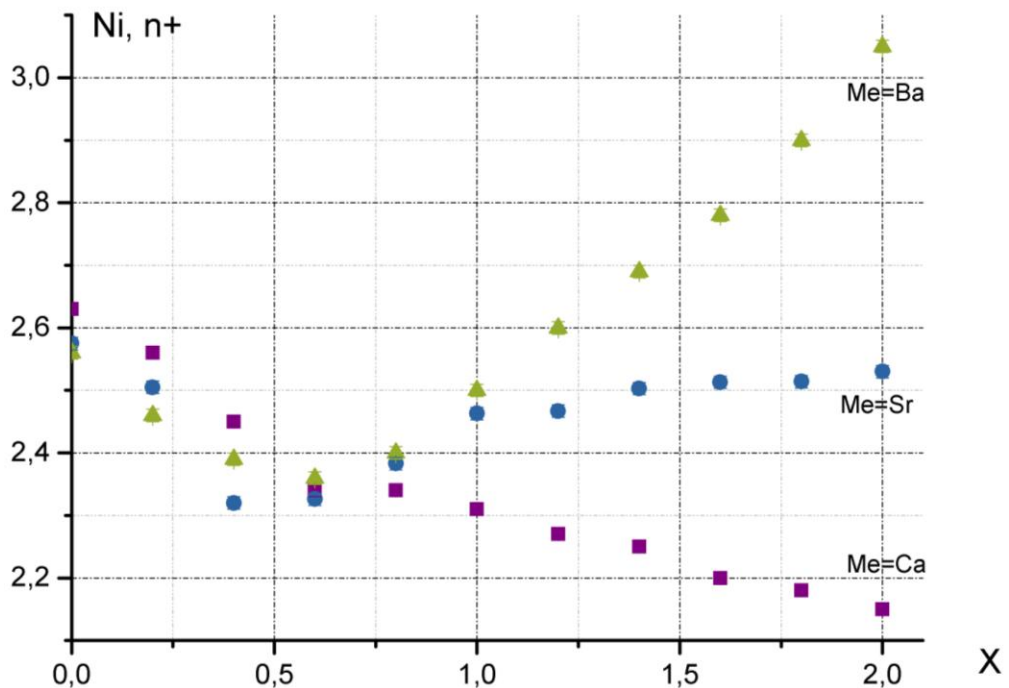


Рисунок 5.4 – Залежність середнього ступеню окиснення нікелю  $Ni^{n+}$  в зразках системи  $La_{3-x}Me_xNi_2O_{7-\delta}$  ( $Me = Ca, Sr, Ba; 0 \leq x \leq 2$ ).

На відміну від кальцію, іони стронцію і барію мають більший іонний радіус ніж у лантану. Так  $r_{Sr^{2+}}^{IX} = 0,131$  нм і  $r_{Sr^{2+}}^{XII} = 0,144$  нм,  $r_{Ba^{2+}}^{IX} = 0,147$  нм,  $r_{Ba^{2+}}^{XII} = 0,161$  нм. При заміщенні іону  $La^{3+}$  на  $Sr^{2+}$  і  $Ba^{2+}$  в кристалічній ґратці будуть створюватись пустоти і буде спотворюватись решітка внаслідок вклинювання в позиції лантану великих іонів лужноземельних

металів. Цим пояснюється менший, ніж у кальцієвій системі ступінь ізоморфного заміщення в системах  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  і  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

На відміну від кальцієвої системи, яку дестабілізує значна кількість кисневих дефектів, у стронцієвої і барієвої системи основним фактором дестабілізації кристалічної ґратки виступають більші розміри іонів  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$ . Залежність вмісту тривалентного нікелю в зразках за межею гомогенності відповідає зміні вмісту тривалентного нікелю вже у ізоморфно-заміщених ФРП  $n=2$ .

На рис. 5.5. наведено зміну дефіциту катіонів в підґратці киснену в зразках системи  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), ця залежність складається з двох частин, на зламі яких знаходиться межа ізоморфної ємності системи.

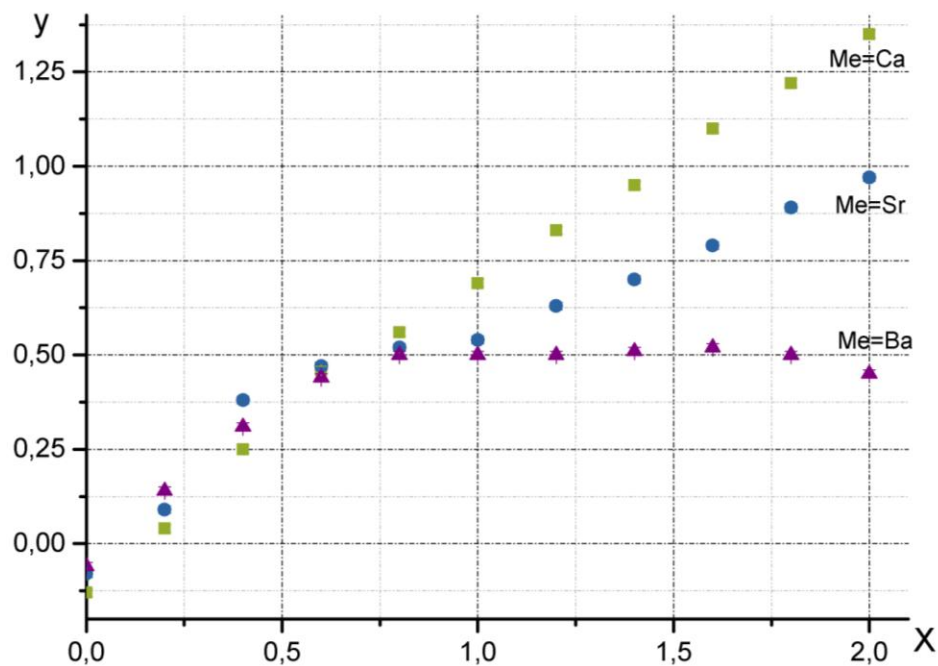


Рисунок 5.5 – Залежність дефіциту катіонів у підґратці киснену в зразках системи  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

За літературними даними, утворення значної кількості кисневих вакансій під дією відновників у  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  призводить до трансформації ромбічної решітки в тетрагональну [92]. В нашому випадку, у ромбічних

зразках  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ , хоч і утворюється велика кількість вакансій у оксигеновій підґратці, проте збільшення замісника просто руйнує структуру фази. В зразках спостерігається розклад на оксид нікелю і фазу типу  $K_2\text{NiF}_4$ . Що імовірно можна пояснити впливом як геометричних факторів, так і термодинамічних.

### 5.1.3. Електрофізичні властивості зразків системи

#### $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Me=Ca, Sr, Ba).

Залежності значення питомого опору зразків системи  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) від температури наведено на рис.5.6-5.8.

Як показано на рисунках, електрична провідність композицій різко зменшується зі ступенем заміщення.

У інтервалі заміщень від  $x=0$  до  $x=0,4$  зразки проявляють електропровідні властивості, характерні для метал-напівпровідник перехідних систем.

Зразки з вмістом кальцію  $x \geq 0,8$  стають діелектриками. Дані досліджень відповідають результатам аналізу на нестехіометричний оксиген. У зразках  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  з вмістом замісника  $0 \leq x \leq 0,6$  середній ступінь окиснення нікелю різко зменшується від близько +2,56 ( $x=0$ ) до близько +2,35 (див. рис.5.4).

Однак, в системах  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  і  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (на відміну від кальцієвої системи) при подальшому збільшенні  $x$ , стрімко зростає середній ступінь окиснення нікелю. В той же час композиції проявляють діелектричні властивості, незважаючи на значну роль іонів  $\text{Ni}^{3+}$  в процесах переносу електронів у подібних системах описану в літературі, за дірковим механізмом через ланцюжки  $[\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}]$ .

Якщо порівняти провідність  $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$ , який при середньому ступені окиснення нікелю +2,34 проявляє напівпровідникові властивості, з зразками

системи  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ , то стає зрозумілим, що в даному випадку діє інший фактор.

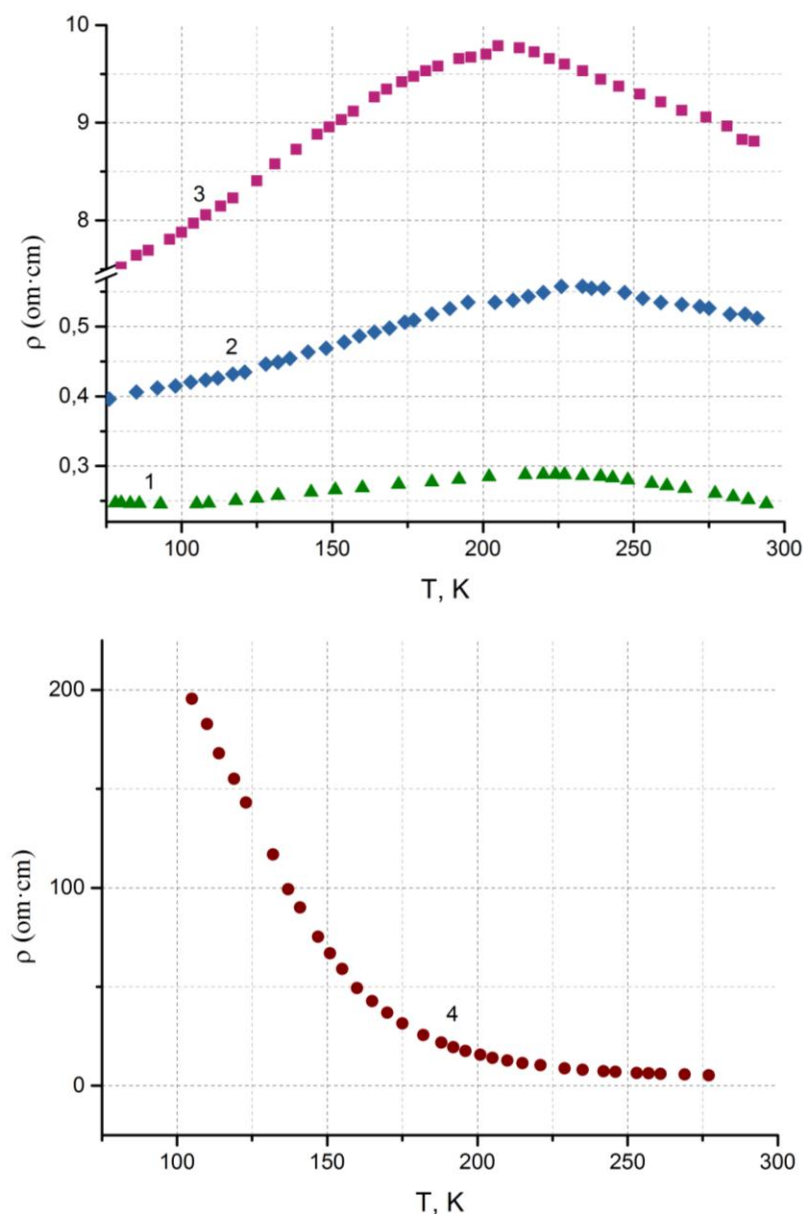


Рисунок 5.6 – Температурні залежності резистивних характеристик зразків системи  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ . 1)  $x = 0$ ; 2)  $x = 0,2$ ; 3)  $x = 0,4$ ; 4)  $x = 0,6$ .

Пояснити це явище можна за допомогою рис. 5.5. Так, при великих значеннях вмісту лужноземельних металів у решітці з'являється велика кількість вакансій підрешітці кисню. А отже, руйнуються самі

електропровідні -Ni-O- ланцюжки і, незважаючи на значний вміст іонів тривалентного нікелю в  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  і  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ , проходження електронів по цим ланцюжкам стає неможливим.

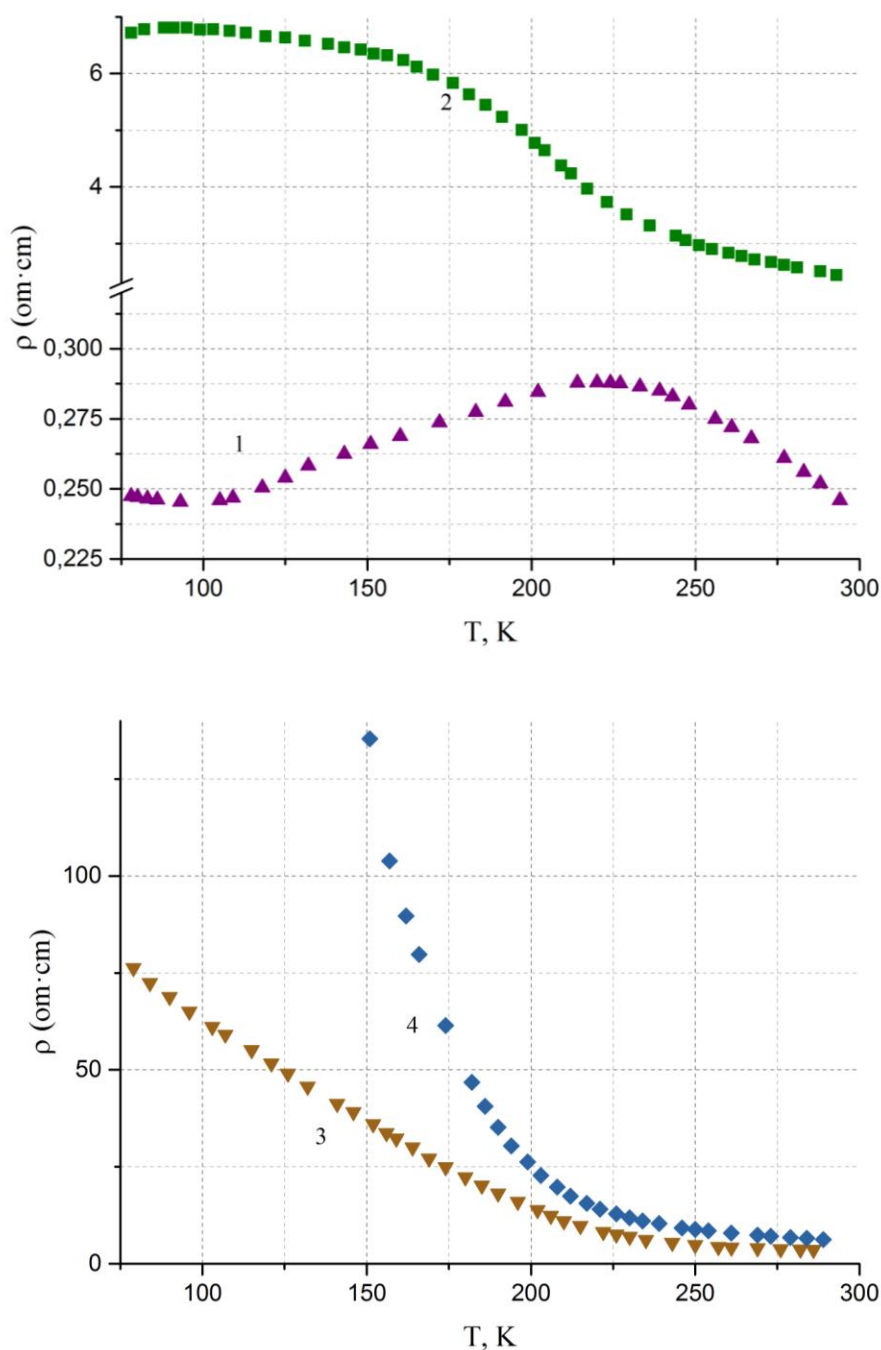


Рисунок 5.6 – Температурні залежності електропровідності зразків системи  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  з різним ступенем заміщення: 1)  $x = 0$ ; 2)  $x = 0,2$ ; 3)  $x = 0,4$ ; 4)  $x = 0,6$ .

#### 5.1.4. ІЧ-спектроскопічне дослідження $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

ІЧ спектри зразків системи  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  при різному значенні  $x$  в області валентних коливань октаедру  $\text{NiO}_6$  наведено на рис. 5.8.

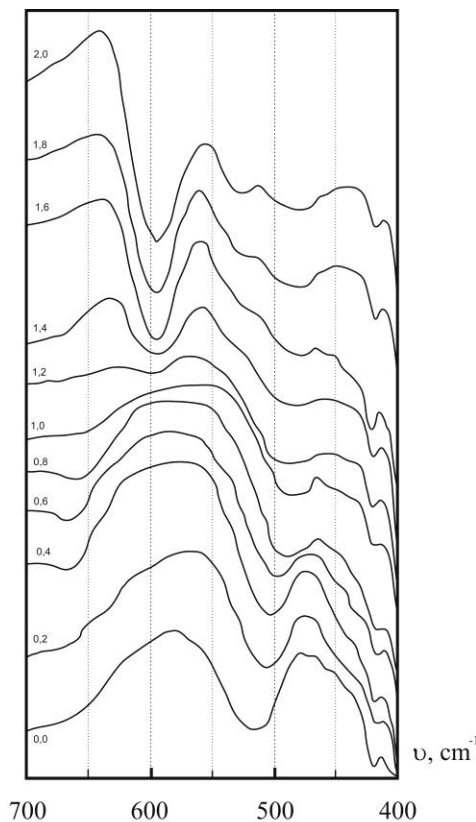


Рисунок 5.8 – ІЧ спектри зразків системи  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  при різному  $x$  в області валентних коливань октаедру  $\text{NiO}_6$

Розгляд динаміки зміни ІЧ-спектрів зразків системи  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  від кількості замісника показує, що коливання октаедричних груп для нікелатів лантану лежать в області  $400\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ . Наявність двох смуг поглинання в вищенаведеній області є наслідком коливань двох кристалографічно нееквівалентних октаедрів  $[\text{NiO}_6]$ :  $[\text{Ni}^{3+}\text{O}_6^{9-}]$  і  $[\text{Ni}^{2+}\text{O}_6^{10-}]$ . Приймаючи до уваги залежність частоти коливання від заряду центрального катіону октаедра можна виднести коливання в інтервалі  $490\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  до коливань октаедричних угруповань  $[\text{Ni}^{2+}\text{O}_6^{10-}]$ , а коливання в інтервалі  $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  до коливань  $[\text{Ni}^{3+}\text{O}_6^{9-}]$  октаедричних угруповань.

При цьому для  $Me = Ca$  частоти коливань октаедричних угруповань залишаються майже незмінні при збільшенні частоти коливань в інтервалі  $650-665 \text{ см}^{-1}$ . Для  $Me = Sr, Ba$  в інтервалі заміщень  $0 \leq x \leq 0,8$  - спостерігається зменшення частот коливання з  $520$  до  $500 \text{ см}^{-1}$  (див. таб. 5.3).

Таблиця 5.4

Дані ІЧ-спектрів зразків  $La_{3-x}Me_xNi_2O_{7-\delta}$  ( $Me = Ca, Sr, Ba$ ).

x	Частота коливання, $\text{см}^{-1} (\pm 5 \text{ см}^{-1})$		
	$La_{3-x}Ca_xNi_2O_{7-\delta}$	$La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta}$	$La_{3-x}Ba_xNi_2O_{7-\delta}$
0,0	520	520	520
0,2	520	512	506
0,4	522	507	503
0,6	520	505	497
0,8	520	500	490
1,0	518	500	485
1,2	518	500	485
1,4	518	500	485
1,6	518	500	485
1,8	518	500	485
2,0	518	500	480

Співвідношення між інтенсивністю коливань двох груп октаедрів в однофазній області змінюється симбантно до середнього ступеня окиснення нікелю в синтезованих ФРП.

Статистичному розподілу компонентів твердих розчинів зазвичай в багатьох випадках відповідають більш розмиті ІЧ спектри на яких спостерігається уширення смуг та зменшення їх інтенсивності в порівнянні до спектрів чистих компонентів. Більша неупорядкованість кристалічної ґратки завжди призводить до менш чітко вираженого спектру. Перехід від ФРП з  $n=2$  до  $n=1$  при ізоморфному заміщенню призводить до ущільнення полос на ІЧ спектрах внаслідок зменшення кількості кристалографічно нееквівалентних октаедрів  $[NiO_6]$ :  $[Ni^{3+}O_6^{9-}]$  і  $[Ni^{2+}O_6^{10-}]$ .

## 5.2. Ізоморфне заміщення в системі $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ (Me = Ca, Sr, Ba).

Зразки системи  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) одержували методом сумісного осадження іонів металів з нітратних розчинів за допомогою розчину карбонату калію з наступною термообробкою одержаної шихти. Термічну обробку шихти проводили впродовж 10 годин при температурі  $950^\circ\text{C}$ .

На рис. 5.9 наведено фотографію мікрокристалів  $\text{La}_{3,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Ni}_3\text{O}_{9,61}$ , зроблену електронним скануючим мікроскопом при збільшенні  $\times 16000$ .

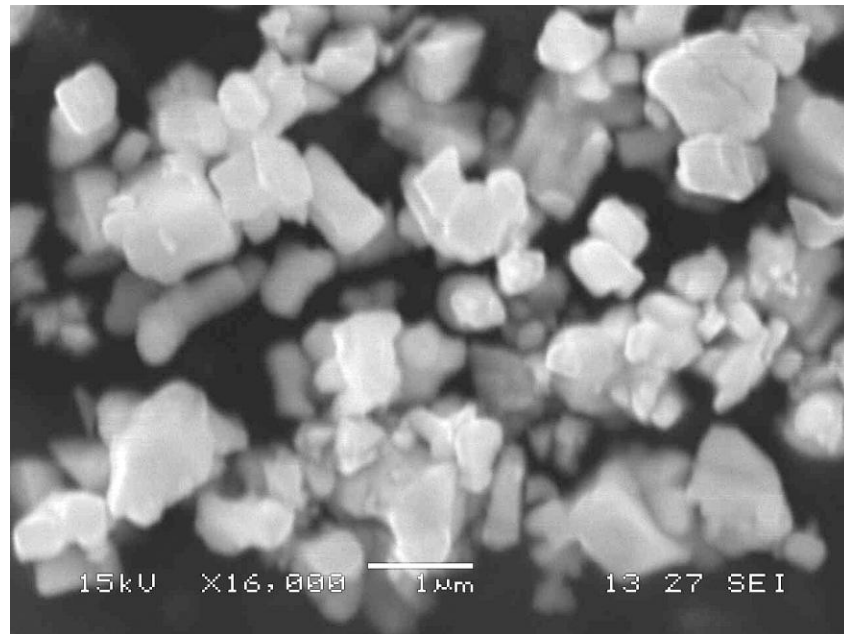


Рисунок 5.9 – Мікрокристали зразка  $\text{La}_{3,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Ni}_3\text{O}_{9,61}$ , (знято електронним скануючим мікроскопом JEOL JSM 5900LV,  $\times 16000$ ).

Мікрокристали зразків системи  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) утворюються розмірами в середньому від 100 нм до 1 мкм. Такі невеликі розміри часток мають забезпечувати добру спікаємість виробів на основі цих оксидів.

### 5.2.1. Особливості фазоутворення і рентгенографічні характеристики системи $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ (Me = Ca, Sr, Ba)

За даними рентгенофазового аналізу одержаних композицій виявлено, що при заміщенні іонів лантану на іони лужноземельних металів утворюються тверді розчини на основі ромбічного  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ .

На рис. 5.9 наведено еволюцію дифрактограм шихти  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me = Ca,  $x=0,5$ ) з температурою. При температурі  $400^\circ\text{C}$  спостерігаються піки, які можна віднести до оксокарбонатів металів. Внаслідок присутності деякої кількості води (див. рис. 3.5) і неупорядкованості структури шихти, спостерігається велике співвідношення сигнал/шум, піки дуже широкі, їх не можна віднести до конкретних сполук.

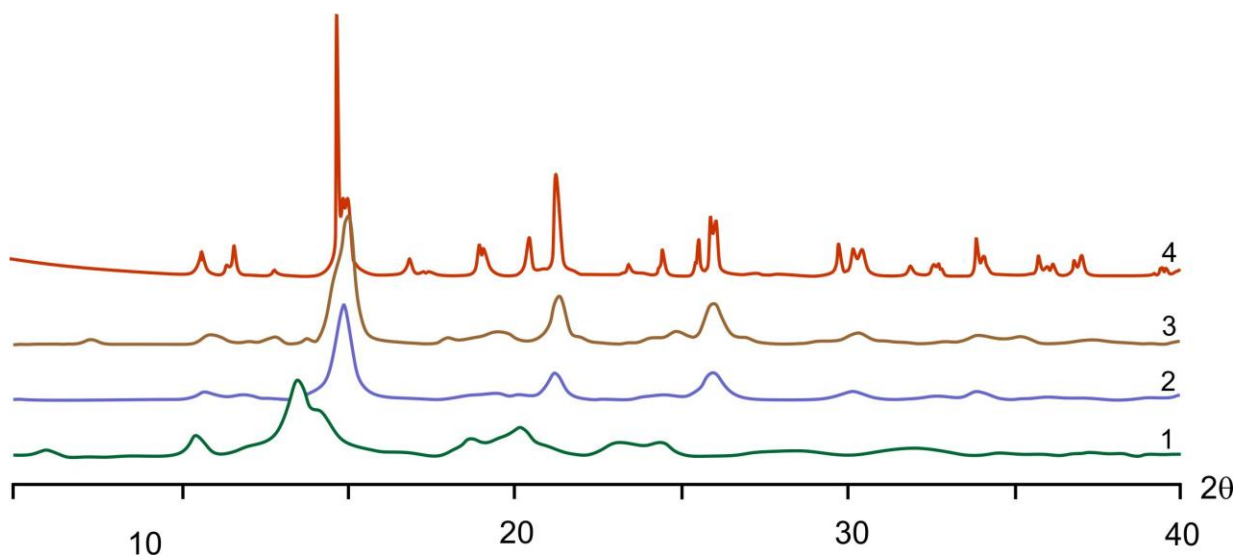


Рисунок 5.10 – Еволюція дифрактограм ( $\text{Mo-K}_\alpha$ ) шихти  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me = Ca,  $x = 0,5$ ) з температурою: 1 -  $400^\circ\text{C}$ ; 2 -  $600^\circ\text{C}$ ; 3 -  $800^\circ\text{C}$ ; 4 -  $950^\circ\text{C}$ .

При температурі  $600^\circ\text{C}$  значна кількість оксокарбонатів розкладається і в зразках починається формування перовськітоподібної структури (рис. 5.10, графік 2, 3).

Згідно рентгенівським дифрактограмам, ІЧ-спектрам і термогравіметричним дослідженням процес розкладу шихти відбувається без кристалізації оксидів  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NiO}$  та оксокарбонату  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

Тобто утворення фаз Руддлесдена-Поппера з сумісноосадженої карбонатної шихти відбувається більшою мірою шляхом перерозподілу зразків, виділенням води і вуглекислого газу та поглинанням кисню з атмосфери до досягнення необхідної для кристалічної ґратки кількості.

За даними рентгенофазового аналізу в системі  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me = Ca, Sr, Ba) при заміщенні іонів лантану з різними координаційними числами (XII та IX відповідно взятих з роботи [11])  $r_{\text{La}^{3+}}^{\text{XII}} = 0,136$  нм і  $r_{\text{La}^{3+}}^{\text{IX}} = 0,122$  нм іонами кальцію  $r_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{XII}} = 0,134$  нм і  $r_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{IX}} = 0,118$  нм, стронцію  $r_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{XII}} = 0,144$  нм і  $r_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{IX}} = 0,131$  нм, іонами барію  $r_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{XII}} = 0,161$  нм і  $r_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{IX}} = 0,147$  нм в інтервалі заміщень  $0 < x \leq 0,5$  утворюються тверді розчини (Табл. 1.) [207]. Композиції кристалізуються в ромбічній сингонії (Табл. 5.5-5.7) з просторовою групою  $Fm\bar{3}m$ . Кристалічну будову ромбічних фаз складу  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  наведено на рис. 5.11.

**Таблиця 5.5**

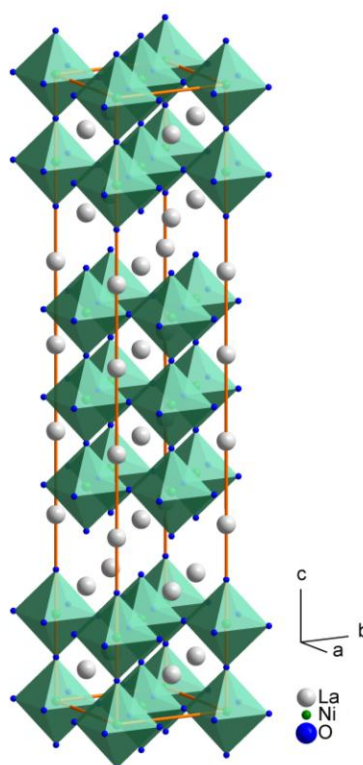
Стехіометрія, фазовий склад і параметри  $\text{La}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

Загальний склад	Фазовий склад	Параметри ґратки				Середній ступінь окиснення Ni
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм,	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>	
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,02}$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,02}$	0,540(6)	0,546(2)	2,78(6)	0,822(6)	2,68
$\text{La}_{3,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Ni}_3\text{O}_{9,61}$	$\text{La}_{3,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Ni}_3\text{O}_{9,61}$	0,532(6)	0,543(4)	2,73(1)	0,785(0)	2,49
$\text{La}_{3,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ni}_3\text{O}_{9,24}$	$\text{La}_{3,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ni}_3\text{O}_{9,24}$	0,530(7)	0,542(9)	2,71(4)	0,774(2)	2,33
$\text{La}_{3,25}\text{Ca}_{0,75}\text{Ni}_3\text{O}_{9,09}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,379(9)	-	1,25(5)	0,181(1)	2,31
$\text{La}_3\text{CaNi}_3\text{O}_{8,94}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,378(9)	-	1,25(2)	0,179(8)	2,29
$\text{La}_{2,75}\text{Ca}_{1,25}\text{Ni}_3\text{O}_{8,79}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,378(5)	-	1,26(2)	0,180(8)	2,28
$\text{La}_{2,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Ni}_3\text{O}_{8,61}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,379(1)	-	1,25(0)	0,179(7)	2,24
$\text{La}_{2,25}\text{Ca}_{1,75}\text{Ni}_3\text{O}_{8,45}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,379(1)	-	1,25(3)	0,180(0)	2,22
$\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Ni}_3\text{O}_{8,30}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,379(6)	-	1,25(3)	0,180(6)	2,2

Таблиця 5.6

Стехіометрія і фазовий склад системи  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

Загальний склад	Фазовий склад	Середній ступінь окиснення Ni
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,02}$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,02}$	2,68
$\text{La}_{3,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ni}_3\text{O}_{9,49}$	$\text{La}_{3,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ni}_3\text{O}_{9,49}$	2,41
$\text{La}_{3,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_3\text{O}_{9,18}$	$\text{La}_{3,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_3\text{O}_{9,18}$	2,29
$\text{La}_{3,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Ni}_3\text{O}_{9,08}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	2,30
$\text{La}_3\text{SrNi}_3\text{O}_{9,05}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	2,37
$\text{La}_{2,75}\text{Sr}_{1,25}\text{Ni}_3\text{O}_{9,03}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	2,44
$\text{La}_{2,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ni}_3\text{O}_{8,94}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	2,46
$\text{La}_{2,25}\text{Sr}_{1,75}\text{Ni}_3\text{O}_{8,88}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	2,50
$\text{La}_2\text{Sr}_2\text{Ni}_3\text{O}_{8,85}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	2,57

Рисунок 5.11 – Кристалічна будова орторомбічних фаз складу  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (координати атомів згідно [96]).

При збільшенні вмісту замісника  $x \geq 0,75$  на рентгенограмах з'являються рефлекси кубічного оксиду нікелю і самі рентгенограми стають характерними як для структур типу  $K_2NiF_4$ . Подібне явище спостерігалось і в зразках системи  $La_{3-x}Me_xNi_2O_{7-\delta}$  (Me = Ca, Sr, Ba).

Графіки залежностей параметрів кристалічної решітки від ступеню заміщення  $x$  показано на рис. 5.12.

Таблиця 5.7

Стехіометрія, фазовий склад і параметри ґратки  $La_{4-x}Ba_xNi_3O_{10-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

Загальний склад	Фазовий склад	Параметри ґратки				Середній ступінь окислення Ni
		a, нм,	b, нм,	c, нм,	V, нм <sup>3</sup> ,	
$La_4Ni_3O_{10,02}$	$La_4Ni_3O_{10,02}$	0,540(6)	0,546(2)	2,78(6)	0,822(6)	2,68
$La_{3,75}Ba_{0,25}Ni_3O_{9,67}$	$La_{3,75}Ba_{0,25}Ni_3O_{9,67}$	0,539(0)	0,546(1)	2,79(8)	0,823(6)	2,53
$La_{3,5}Ba_{0,5}Ni_3O_{9,19}$	$La_{3,5}Ba_{0,5}Ni_3O_{9,19}$	0,540(0)	0,546(5)	2,80(2)	0,827(1)	2,29
$La_{3,25}Ba_{0,75}Ni_3O_{9,11}$	$La_{2-x}Ba_xNiO_{4-y}+NiO$	0,383(6)	-	1,27(9)	0,188(1)	2,32
$La_3BaNi_3O_{9,05}$	$La_{2-x}Ba_xNiO_{4-y}+NiO$	0,383(5)	-	1,27(9)	0,188(1)	2,37
$La_{2,75}Ba_{1,25}Ni_3O_{8,98}$	$La_{2-x}Ba_xNiO_{4-y}+NiO$	0,383(7)	-	1,28(2)	0,188(7)	2,40
$La_{2,5}Ba_{1,5}Ni_3O_{8,98}$	$La_{2-x}Ba_xNiO_{4-y}+NiO$	0,384(4)	-	1,28(2)	0,189(4)	2,49
$La_{2,25}Ba_{1,75}Ni_3O_{9,05}$	$La_{2-x}Ba_xNiO_{4-y}+NiO$	0,383(4)	-	1,28(2)	0,189(4)	2,62
$La_2Ba_2Ni_3O_{9,05}$	$La_{2-x}Ba_xNiO_{4-y}+NiO$	0,384(6)	-	1,283	0,189(8)	2,70

Подібно до заміщених зразків ФРП  $n=2$ , параметри елементарної решітки  $La_{4-x}Me_xNi_3O_{10+\delta}$  залежать як від іонного радіусу замісників, так і вмісту оксигену. В той час як параметри зразків з  $x=Sr$  для ФРП  $n=2$  майже не змінювались, для  $La_{4-x}Sr_xNi_3O_{10+\delta}$  параметри елементарної решітки зменшуються. Для зразків з  $x=Ba$  для ФРП  $n=2$  параметри збільшувались, для  $La_{4-x}Ba_xNi_3O_{10+\delta}$  - майже не змінюються. Це можна пояснити значною втратою оксигену при заміщенні, яка для ФРП  $n=3$  переважає вплив більших іонних радіусів стронцію і барію на значення параметрів кристалічної решітки. Однакову область гомогенності для Me = Ca, Sr і Ba

можна пояснити тим, що основним фактором впливу на стійкість структури заміщених ФРП  $n=3$  є значна втрата кисню (на відміну від  $\text{La}_3\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ ).

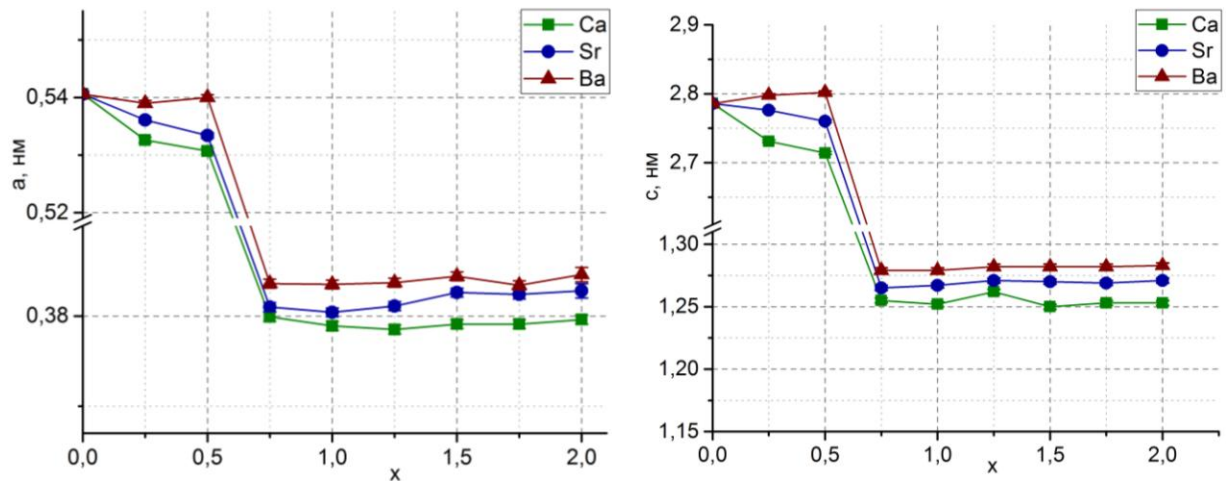


Рисунок 5.12 - Залежності параметрів кристалічної решітки від ступеню заміщення  $x$  в зразках системи  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$   $0 \leq x \leq 2$ .

Розклад зразків при вмісті лужноземельних металів  $x \geq 0,75$  іде за приблизною схемою:



### 5.2.2. Оксигенна стехіометрія в системі $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ (Me=Ca, Sr, Ba).

Результати йодометричного аналізу зразків наведено в таб. 5.5-5.7 і на рис.5.13-5.14.

Подібно до заміщених композицій на основі  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ , в усіх системах  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) зі збільшенням вмісту замісника спостерігається зменшення середнього ступеню окиснення нікелю з +2,68 до близько +2,3 при  $x=0,75$  (Рис. 5.11) (хоча логічно було б очікувати зростання ступеню окиснення нікелю [208]. Згідно даним рентгенофазового аналізу, при даній кількості замісників знаходиться область гомогенності твердих розчинів  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) [209].

При значеннях  $x > 0,75$  залежність середнього ступеню окиснення

нікелю від  $x$  - змінює свій характер. У випадку кальцію продовжує зменшуватись з меншим кутом нахилу, а у випадку стронцію і барію починає зростати (рис. 5.13), значення середнього ступеню окиснення нікелю при  $x=2,0$  досягає  $+2,57$  (Me=Sr) і  $+2,7$  (Me=Ba), що відповідає заміщенню вже в системі  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ .

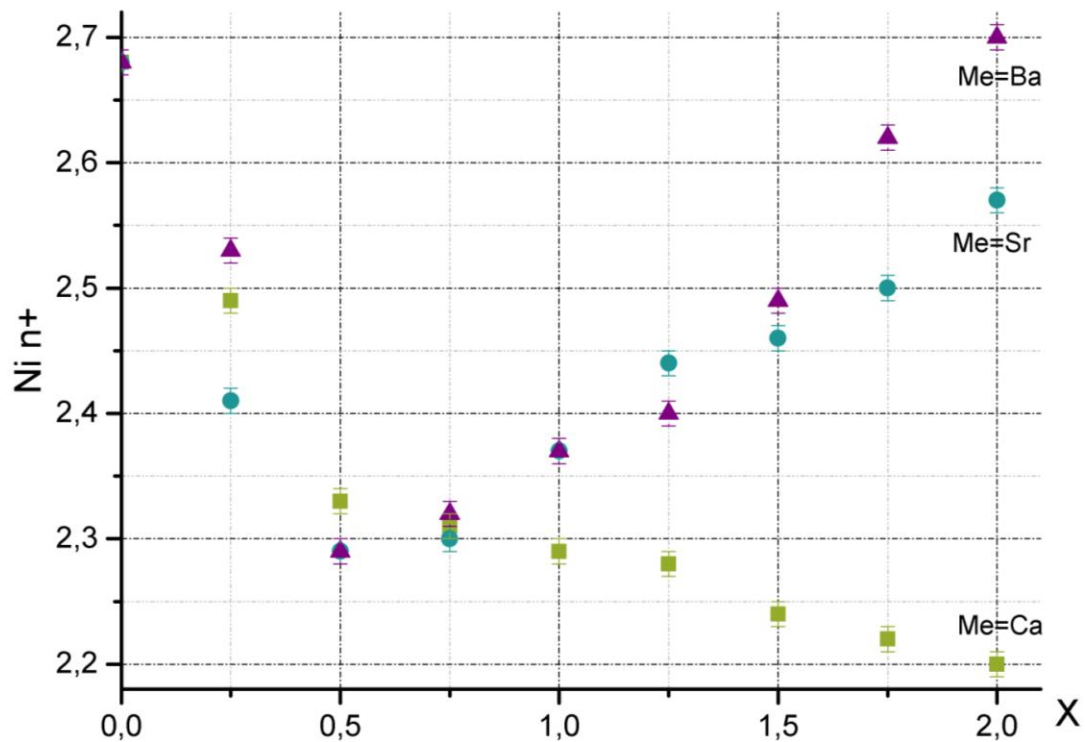


Рисунок 5.13 – Залежність середнього ступеню окиснення нікелю  $\text{Ni}^{n+}$  в зразках системи  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$   $0 \leq x \leq 2$ .

Зміну дефіциту іонів d (різниця між значенням коефіцієнту при окисненні в ідеальному  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , що дорівнює 10 - від реального) в підґратці окиснену в системі  $\text{La}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+d}$   $0 \leq x \leq 2$  показано на рис.5.14. Як видно з наведеного графіку, в області ізоморфного заміщення зразки системи  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$  інтенсивно втрачають кисень, в результаті чого утворюється значна кількість вакансій.

Ці вакансії суттєво впливають на електропровідність зразків та дифузійні властивості композицій.

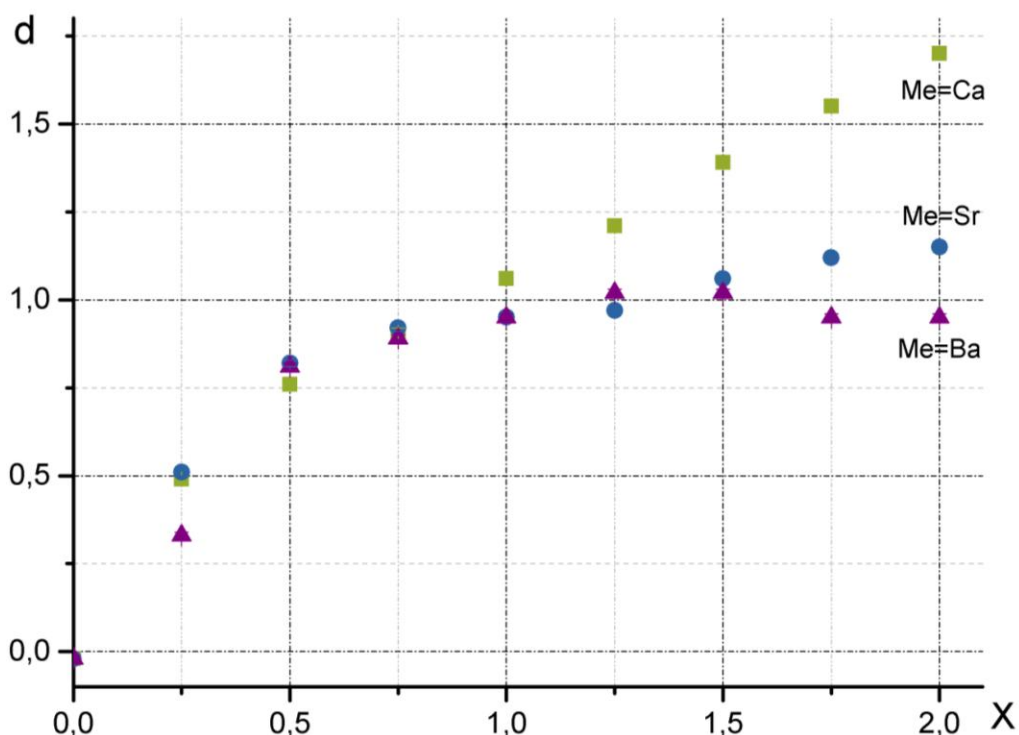


Рисунок 5.14 – Залежність дефіциту іонів у підґратці оксигену в зразках системи  $\text{La}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+d}$   $0 \leq x \leq 2$ .

### 5.2.3. Електрофізичні властивості зразків системи $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ (Me=Ca, Sr, Ba).

Результати вимірювань електропровідності зразків системи  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) в діапазоні від кімнатної температури до температури кипіння рідкого азоту наведено на рис.5.15-5.17.

У вивчених композиціях при збільшенні кількості замісника відбувається перехід від металевої провідності ( $x=0$ ) до металево – напівпровідної ( $x=0,25$ ) та напівпровідної ( $x=0,5$  та  $x=0,75$ ). При  $x=1,0$  зразки набувають діелектричних властивостей.

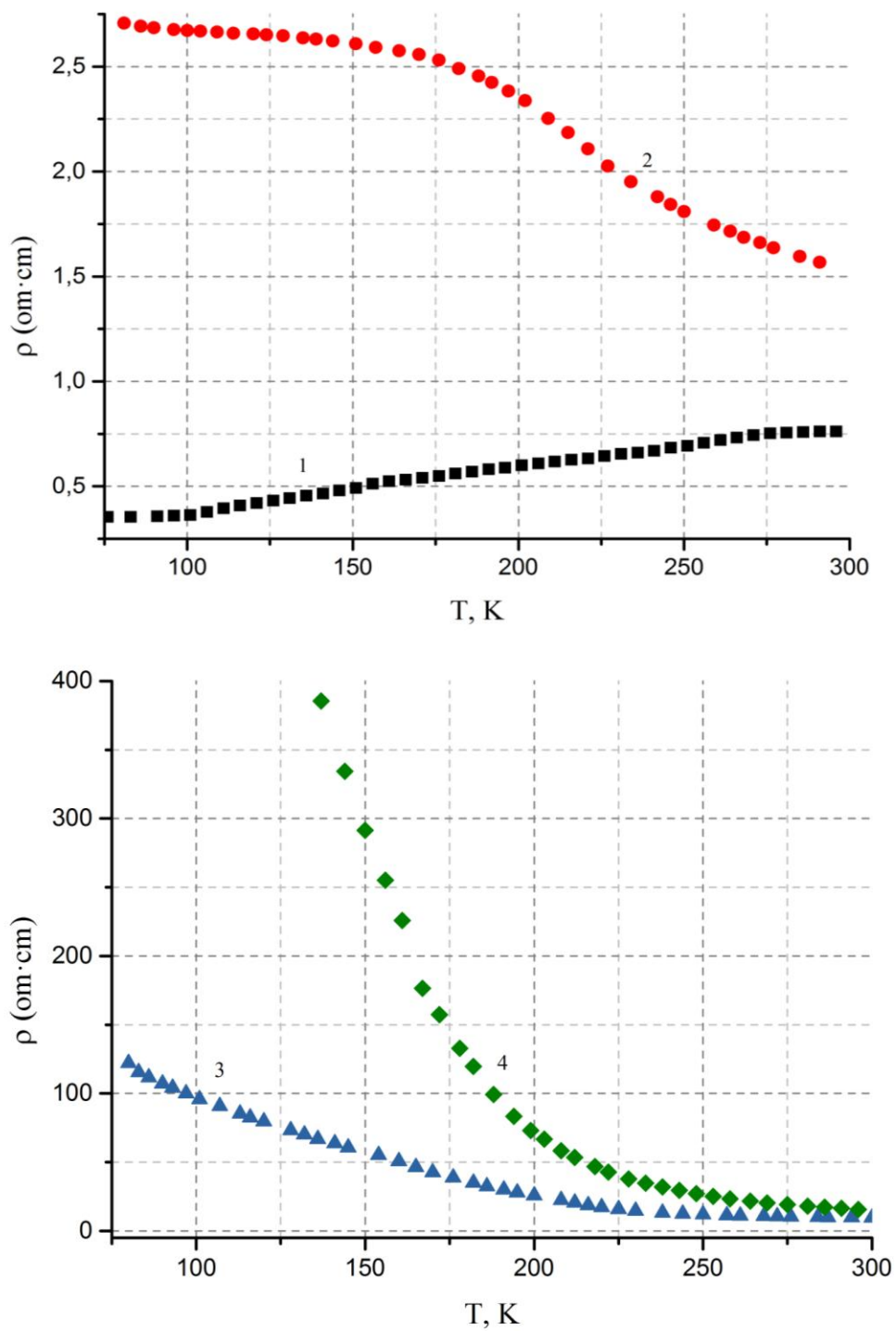


Рисунок 5.15 – Резистивні характеристики зразків  $\text{La}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  : 1 –  $x=0$ ; 2 –  $x=0,25$ ; 3 –  $x=0,5$ ; 4 –  $x=0,75$ .

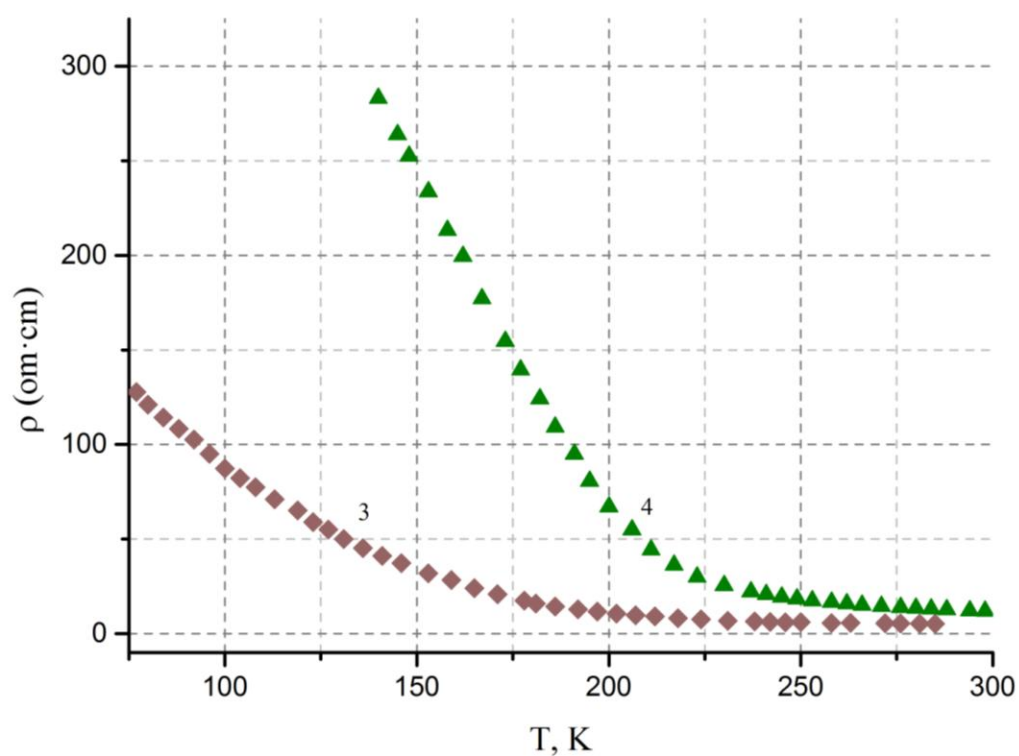
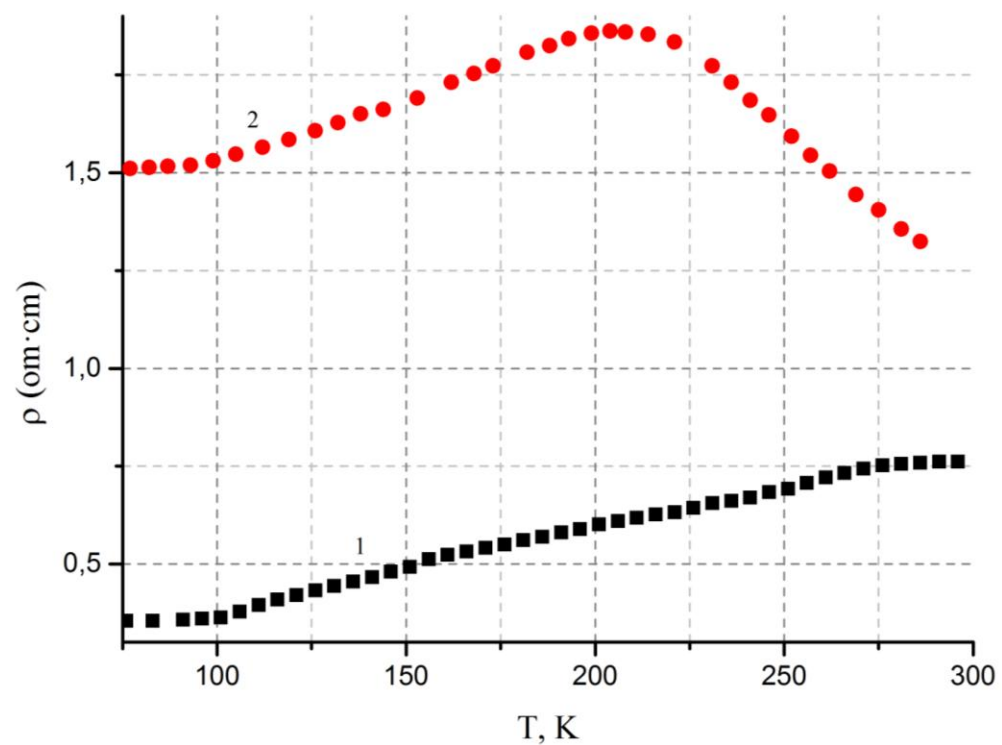


Рисунок 5.16 – Резистивні характеристики зразків  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ : 1 –  $x=0$ ; 2 –  $x=0,25$ ; 3 –  $x=0,5$ ; 4 –  $x=0,75$ .

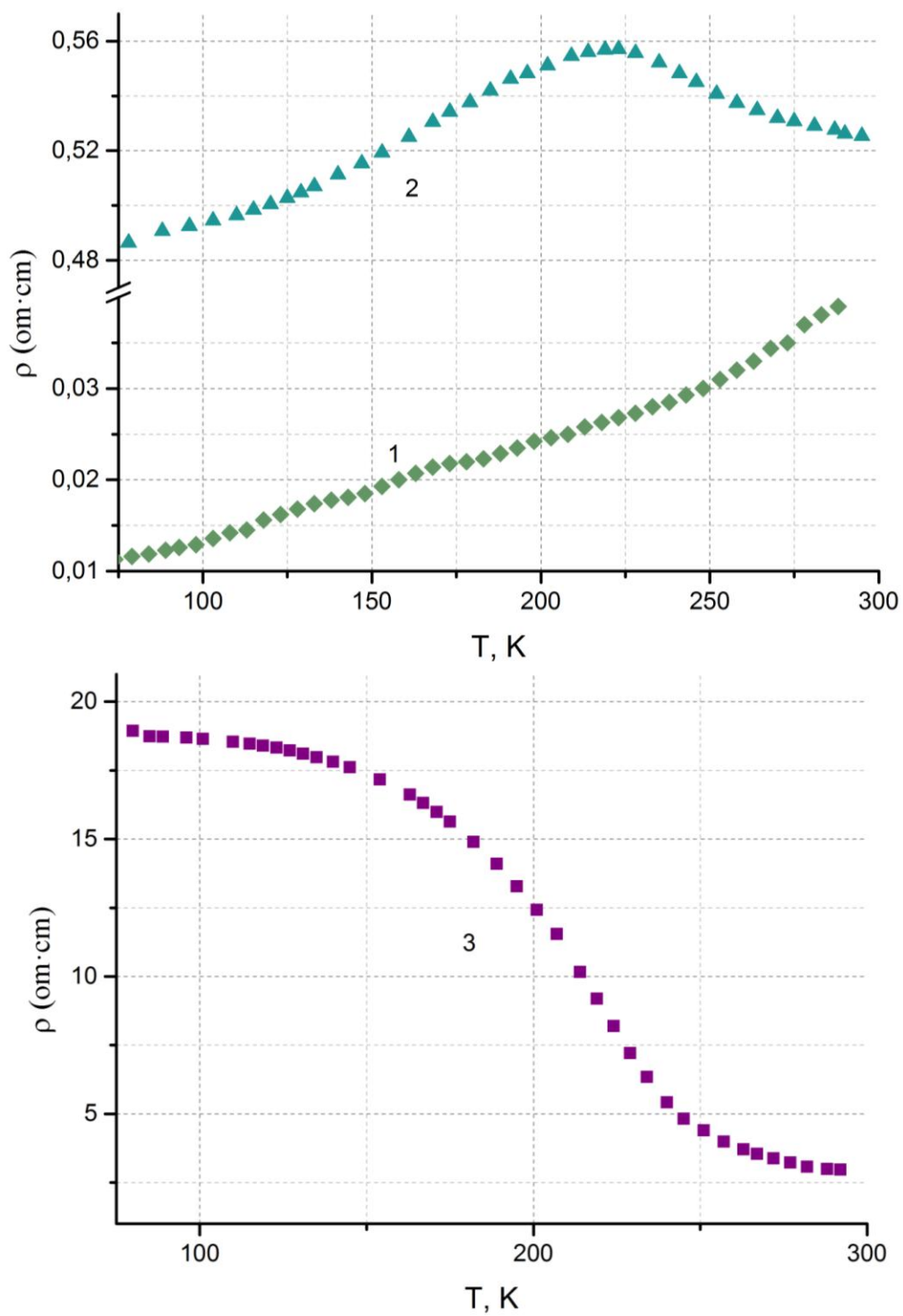


Рисунок 5.17 – Резистивні характеристики зразків  $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ : 1 –  $x=0$ ; 2 –  $x=0,25$ ; 3 –  $x=0,5$ .

#### 5.2.4. ІЧ-спектроскопічне дослідження $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ (Me=Ca, Sr, Ba).

ІЧ спектри зразків системи  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) при різному  $x$  в області валентних коливань октаедру  $\text{NiO}_6$  наведено на рис. 5.18. Як видно з наведеного рисунку, частоти коливань  $-\text{NiO}_6$ -октаедрів в однофазних зразках зменшуються з  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $x=0$ ) до  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $x=0,5$ ), що може бути непрямим доказом заміщення іонів лантану на іони лужноземельних металів.

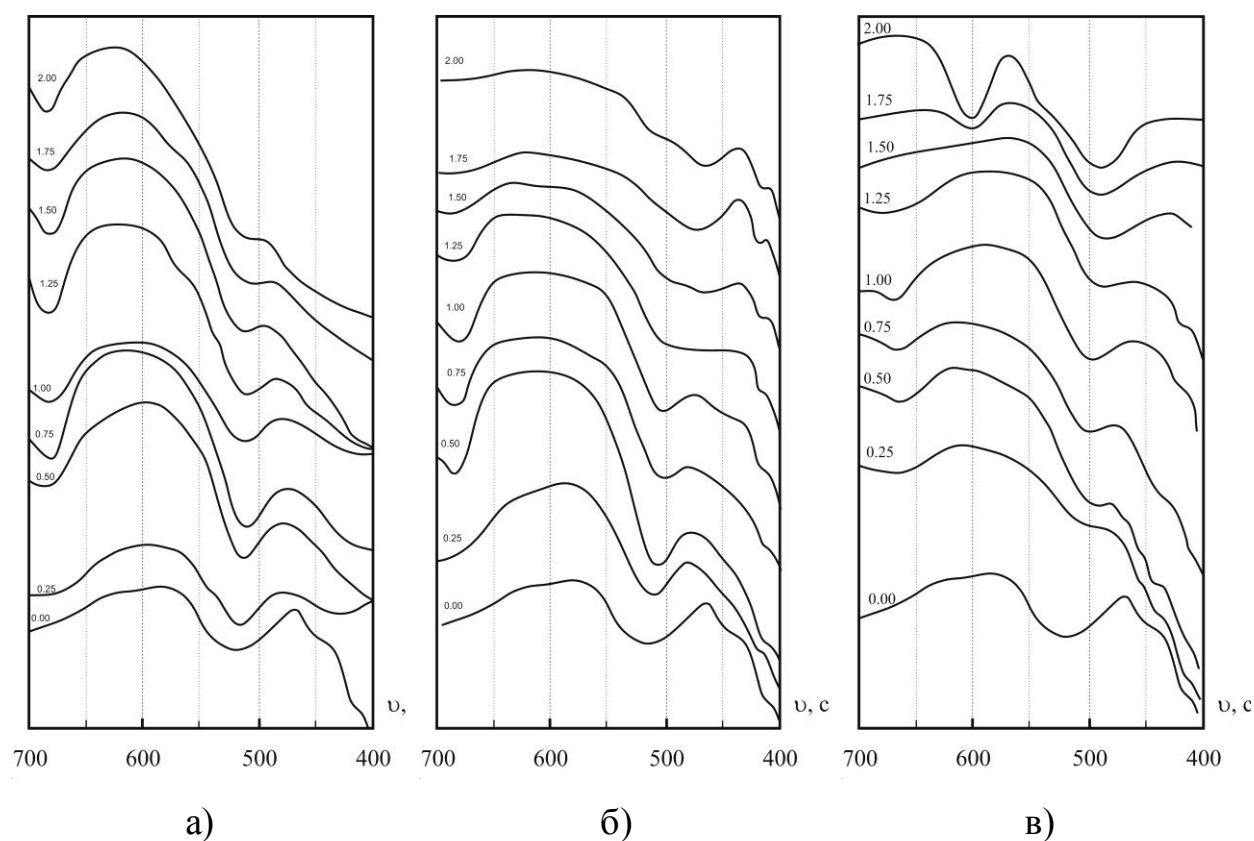


Рисунок 5.18 – ІЧ спектри  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  при різному  $x$  в області валентних коливань октаедру  $-\text{NiO}_6$ . а) Me = Ca; б) Me = Sr; в) Me = Ba.

Як і в ІЧ спектрах зразків системи  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba), дві смуги поглинання в області  $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  є наслідком коливань двох кристалографічно нееквівалентних октаедрів  $[\text{NiO}_6]$ :  $[\text{Ni}^{3+}\text{O}_6^{9-}]$  і  $[\text{Ni}^{2+}\text{O}_6^{10-}]$ . Приймаючи до уваги залежність частоти коливання від заряду

центрального катіону октаедра можна виднести коливання в інтервалі 490-550  $\text{см}^{-1}$  до коливань октаедричних угруповань  $[\text{Ni}^{2+}\text{O}_6^{10-}]$ , а коливання в інтервалі 650-700  $\text{см}^{-1}$  до коливань  $[\text{Ni}^{3+}\text{O}_6^{9-}]$  октаедричних угруповань [210]. При цьому в інтервалі заміщень  $0 \leq x \leq 0,5$  спостерігається зменшення частот коливання октаедричних угруповань з 520 до 500  $\text{см}^{-1}$  при збільшенні частоти коливань в інтервалі 650-665  $\text{см}^{-1}$ . Співвідношення між інтенсивністю коливань двох груп октаедрів в однофазній області змінюється симбантно до середнього ступеня окиснення нікелю в синтезованих ФРП.

В ІЧ-спектрах отриманих зразках були відсутні коливання, характерні для карбонатних груп.

### 5.3. Ізоморфне заміщення в системах $(\text{Pr}, \text{Nd})_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ і $(\text{Pr}, \text{Nd})_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ( $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

Досліджено можливість ізоморфного заміщення в системах  $(\text{Pr}, \text{Nd})_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  і  $(\text{Pr}, \text{Nd})_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) з вмістом замісників  $x=0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ .

З фаз Руддлесдена-Поппера  $(\text{Pr}, \text{Nd})_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  і  $(\text{Pr}, \text{Nd})_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  лише  $\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  досить легко утворюється на повітрі, для всіх інших сполук необхідна киснева атмосфера при прожарюванні шихти.

Зразки (як і лантанових систем  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  та  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ) синтезували методом сумісного осадження. Одержану шихту прожарювали впродовж 12 годин при температурі 950°C.

За даними рентгенофазового аналізу, в даних системах ізоморфно-заміщені оксиди не утворюються, за виключенням  $\text{Nd}_{2,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ , який утворює орторомбічний ізоморфно-заміщений нікелат. Параметри елементарної комірки  $a=0,540(1)$  нм,  $b=0,542(2)$  нм,  $c=2,05(3)$  нм,

просторова група  $Fm\bar{3}m$ .

Всі інші зразки складаються з  $K_2NiF_4$  фази типу  $Ln_{2-x}Me_xNiO_{4-\delta}$  і оксидів відповідних металів.

#### 5.4. Складні перовськіти на основі нікелатів, кобальтатів і купратів лантану $LaBa_2M^1_2M^2_{5-x}Cu_xO_{15-\delta}$ ( $M^1=Ca, Sr$ ; $M^2=Co, Ni$ ).

З метою пошуку нових складних оксидів з структурою перовськіту нами були одержані композиції загального складу  $LaBa_2M^1_2M^2_{5-x}Cu_xO_{15-\delta}$  ( $M^1=Ca, Sr$ ;  $M^2=Co, Ni$ ) [211].

Зразки одержували методом сумісного осадження компонентів розчином карбонату калію з нітратних розчинів за методикою, описаною в главах 3.1.1-3.1.3. За даними термогравіметричних і ІЧ-спектроскопічних досліджень перовськітні структури кристалізуються при температурах близько до  $900^\circ\text{C}$  [212]. Шихту прожарювали 10 год при температурі  $950^\circ\text{C}$ .

Рентгенівські дослідження показали, що зразки  $La_{0,2}Ba_{0,4}Sr_{0,4}Cu_{0,4}Co_{0,6}O_{2,34}$  однофазні і кристалізуються в кубічній сингонії, параметри ґратки  $a=0,3891(7)$  нм (таб. 5.8).

Структура сполуки перовськітоподібна, в кисневій підрешітці близько 20% позицій вакантні. Авторами [213] було повідомлено, що при відновленні  $LaCoO_3$  воднем утворюється ряд нестехіометричних кубічних фаз  $LaCoO_{2,8\div 2,1}$  з параметрами ґратки, які лежать в інтервалі  $a=0,393\div 0,390$  нм.

Тому, можна припустити, що структура  $La_{0,2}Ba_{0,4}Sr_{0,4}Cu_{0,4}Co_{0,6}O_{2,34}$  подібна до структури відновлених кобальтатів лантану, при цьому необхідна кількість кисневих вакансій досягається заміщенням катіонів лантану на іони лужноземельних металів у додекаедричній підґратці та заміщенням іонів кобальту іонами міді в октаедричній підґратці.

Композиція складу  $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Ca}_{0,4}\text{CuO}_{2,01}$  має подібну кубічну структуру з подвійною перовськітною коміркою  $a=0,767(9)$  нм [214, 215].

**Таблиця 5.8**

Фазовий склад зразків та параметри їх елементарних комірок.

Склад	$a$ , нм	$c$ , нм
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Ca}_{0,4}\text{NiO}_{2,23}$	суміш нікелатів	
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{NiO}_{2,31}$	суміш нікелатів	
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Ca}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{2,14}$	суміш нікелатів і купратів	
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{2,17}$	суміш нікелатів і купратів	
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Ca}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{2,42}$	0,547(1)	0,814(4)
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{2,34}$	0,3891(7)	-
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Ca}_{0,4}\text{CuO}_{2,01}$	0,767(9)	-
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{CuO}_{2,15}$	0,386(2)	1,16(5)
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_{2,74}$	суміш кобальтатів	
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{2,81}$	суміш кобальтатів	

Зразки  $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Ca}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{2,42}$  і  $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{CuO}_{2,15}$  мають тетрагональну структуру з параметрами ґратки  $a=0,547(1)$  нм і  $c=0,814(4)$  нм і  $a=0,386(2)$  нм і  $c=1,16(5)$  нм, відповідно.

Всі зразки  $\text{LaBa}_2\text{M}^1_2\text{M}^2_{5-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\text{M}^1=\text{Ca}, \text{Sr}$ ;  $\text{M}^2=\text{Co}, \text{Ni}$ ) проявляють напівпровідниковий тип провідності, окрім  $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{2,34}$ , який має характерну для металів залежність електричного опору від температури в області 300-88К (див. рис.5.17). До температури 88К питомий опір зразку зменшується до нуля, а потім починає зростати. При збільшенні температури гістерезису електропровідності від температури практично не спостерігається.

За даними хімічного аналізу, середній заряд іонів перехідних металів у  $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{2,34}$  дорівнює +2,48. Виходячи з їх різних окислювально-відновних потенціалів, передбачається, що мідь знаходиться

в  $\text{Cu}^{2+}$ , а кобальт в  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  станах, або навпаки, враховуючи резонансний обмін електронами.

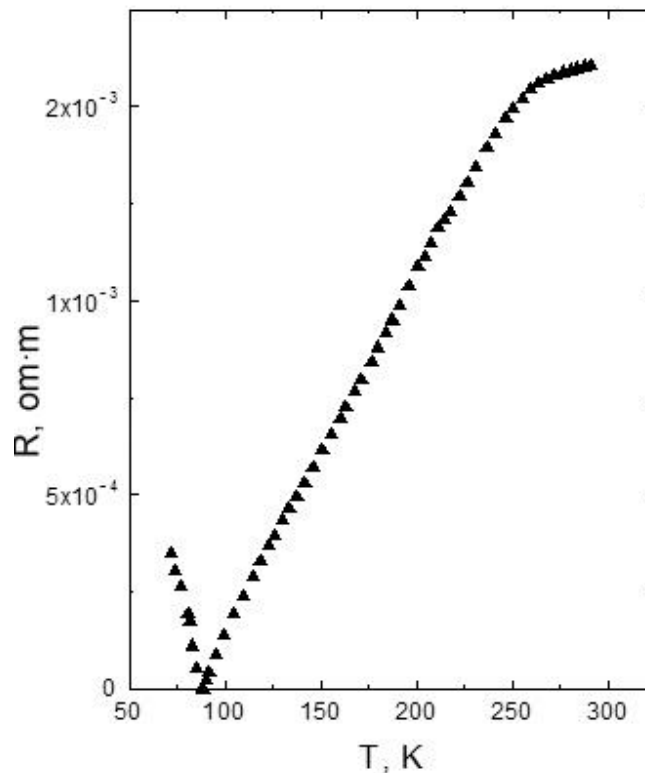


Рисунок 5.17 – Залежність питомого опору  $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{2,34}$  від температури.

Електропровідність фази забезпечується резонансним переносом електронів по іонах кобальту. При низьких температурах зміна електроноспінового стану іонів металів призводить до зміни характеру обмінних процесів в октаедричній підрешітці, а можливо, і до структурних трансформацій, що призводить до зміни характеру провідності в області температур нижче 88К, з подавленням ВТНП ефектів [216].

## 5.6. Висновки до розділу 5.

В розділі 5 розглянуто дослідження ізоморфного заміщення в ФРП  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ;  $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $n=2,3$  і  $\infty$ ,  $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $n=2,3$ ).

В широких інтервалах  $0 \leq x \leq 2,0$  для композицій  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  і  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba) було проведено дослідження ізоморфного заміщення іонів лантану на іони лужноземельних металів. Досліджено фазовий склад, стехіометрію, електропровідність зразків даних систем.

Показано, що при невеликих кількостях замісника утворюються тверді розчини на основі відповідних орторомбичних фаз Руддлсдена-Поппера. При істотних концентраціях лужноземельних іонів утворюються суміші тетрагональних  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{NiO}_{4-y}$  і NiO. Тверді розчини в системах  $(\text{Pr}, \text{Nd})_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_7$  і  $(\text{Pr}, \text{Nd})_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (Me=Ca, Sr, Ba) (за виключенням  $\text{Nd}_{2,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Ni}_2\text{O}_{7,8}$ ) не утворюються. Проведені електрофізичні дослідження одержаних зразків. Показано, що електропровідність композицій залежить від вмісту нестехіометричного кисню і вакансій в кисневій підгратці нікелатів.

Отримані зразки ізоморфно-заміщених композицій складу  $\text{LaBa}_2\text{M}^1_2\text{M}^2_{5-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\text{M}^1=\text{Ca}, \text{Sr}$ ;  $\text{M}^2=\text{Co}, \text{Ni}$ ). Показано, що зразки  $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{2,34}$  проявляють аномалії електропровідності, які можна пояснити проявом ВТНП ефекту в даних композиціях при низьких температурах.

## ВИСНОВКИ

1. Показано, що при застосуванні методу СОК для синтезу нікелатів лантану найкращі результати досягаються при використанні як осаджувача розчину  $K_2CO_3$  при мольному співвідношенні суми осаджуваних іонів до осаджувача  $n=1,75$  і  $pH=10-11$ . Встановлено, що при розкладі сумісно-осадженої карбонатної шихти при температурах відповідно  $150-170^\circ C$  і  $490-520^\circ C$ , відбувається відщеплення легких компонентів – води і вуглекислого газу. В температурному інтервалі  $885-895^\circ C$  відбувається кристалізація нікелатів лантану.
2. Досліджено утворення нестехіометричних подвійних оксидів у системах La-Ni-O, Nd-Ni-O, Pr-Ni-O. Показано, що у системі Ln-Ni-O утворюються нестехіометричні оксиди загального складу  $Ln_{2-x}NiO_{4+\delta}$  (Ln=La,  $0 \leq x \leq 0,4$ ; Ln=Pr, Nd,  $0 \leq x \leq 0,2$ ). Дані оксиди мають велику кількість дефектів і можуть бути застосованими як перспективні матеріали для паливних комірок. Вперше отримано орторомбічну ФРП  $Pr_3Ni_2O_{7,05}$ .
3. Досліджені каталітичні властивості у нікелатах, кобальтатах і манганатах стронцію і барію, допованих іонами лужних металів у реакціях окиснення метану до етилену. Вивчено їх фазовий склад і стехіометрія. Показано, що часткове заміщення іонів  $Sr^{2+}$  і  $Ba^{2+}$  на іони лужних металів  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  призводить до підвищення селективності і активності каталізатору, що може бути поясненим виникненням великої кількості дефектів у кристалічній ґратці, внаслідок чого значно підвищуються дифузійні властивості кисню в каталізаторі. Запропоновано перспективні каталізатори окиснення метану до етилену, такі як  $Sr_{0,75}Na_{0,25}NiO_{2,38}$ ,  $Sr_{0,75}Na_{0,125}K_{0,125}CoO_{2,42}$  та ін.

4. Досліджено ізоморфне заміщення в системах  $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_7$  і  $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  де  $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ . Показано, що у досліджених системах утворюються тверді розчини на основі відповідних орторомбічних фаз Руддлсдена-Поппера. Після досягнення межі ізоморфної ємності, системи розпадаються на суміш тетрагональних  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{NiO}_{4-y}$  і  $\text{NiO}$ . Тверді розчини в системах  $(\text{Pr}, \text{Nd})_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_7$  і  $(\text{Pr}, \text{Nd})_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) (за виключенням  $\text{Nd}_{2,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Ni}_2\text{O}_{7,8}$ )– не утворюються.
5. Отримані зразки ізоморфно-заміщених композицій загального складу  $\text{LaBa}_2\text{M}^1_2\text{M}^2_{5-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\text{M}^1=\text{Ca}, \text{Sr}$ ;  $\text{M}^2=\text{Co}, \text{Ni}$ ). Показано, що нікель-вмісні зразки багатofазні, а кобальт вмісні утворюють перовськітоподібні складні оксиди.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Navrotski A. Perovskite: A structure of great interest to geophysics and material science / A.Navrotski, D.J.Weidner. - American Geophysical Union: Washington D.C. - 1989.-146p.
2. Александров К.С Иерархия перовскитоподобных кристаллов. К.С.Александров, Б.В. Безносиков // ФТТ. -1997. -Т. 39.- № 5.- С.785–808.
3. Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie/ V.M. Goldschmidt //Naturwissenschaften.-1926.-v.14.-N21.-p.477-485.
4. Buttner R. H. Electron difference density and structural parameters in  $\text{CaTiO}_3$ / R. H. Buttner, E. N. Maslen // Acta Crystallographica. -1992.- B48.- P 644-649.
5. Ullmann H. Estimation of effective ionic radii in highly defective perovskite type oxides from experimental data/ H. Ullmann, N. Trofimenko //J.Alloy.Comp. – 2001.-v.316.-N1-2.-p.751-767.
6. Teraoka Y. Double perovskites containing hexavalent molybdenum and tungsten: synthesis, structural investigation and proposal of a fitness factor to discriminate the crystal symmetry/ Y.Teraoka, M.D.Wei and S.Kagawa//J.Mater.Chem.-1998.-V.8.-N11.-P.2323-2325.
7. Balz D. Die Structur des Kaliumnickelfluorids  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ / D. Balz Zeitschrift fur Electrochemie.-1955.-V.59.-P.545-551.
8. Weller M. Inorganic Chemistry 6th Ed./ M. Weller, T. Overton J. Rourke, and F. Armstrong.-2014.-912p.
9. Shinawi H. El. Synthesis and characterization of  $\text{La}_{1.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.2$ )/ H. El. Shinawi and C. Greaves // J.Mater.Chem.- 2010.-v.20.- p.504-511.
10. Longo G.M. The Structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{LaSrCuO}_4$ / G.M.Longo, P.M. Raccah//J.Solid.State.Chem.- 1973.- V.6.- N4.-P.526-531.

- 
11. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D.Shannon // *Acta Crystallogr.* – 1976.-Vol. A32.- N5.- P.751-767.
  12. Ruddlesden S.N. New compounds of the  $K_2NiF_4$  type/ S.N.Ruddlesden, P.Popper//*Acta Crystallogr.*-1957.-v.10.-N7.-P538-539.
  13. Александров К.С. Перовскитоподобные кристаллы/ К.С. Александров, Б.В. Безносиков.-Новосибирск: Наука.-1997.-216с.
  14. Benedek N.A. Polar octahedral rotations: A path to new multifunctional materials/Nicole A. Benedek, Andrew T. Mulder, Craig J. Fennie//*J.Solid.State.Chem.*- 2012.-V.195.- November.- P.11-20
  15. Seonyoung Y. Electrical properties, thermodynamic behavior, and defect analysis of  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1+\delta}$  infiltrated into YSZ scaffolds as cathodes for intermediate-temperature SOFCs / Y.Seonyoung, C.Sihyuk, S.Jeeyoung, L.Meilin and K.Guntae // *RSC Advances.*- 2012.- N2.-P.4648-4655
  16. Rabeneau A. Die  $K_2NiF_4$ -struktur beim  $La_2NiO_4$ / A. Rabeneau, P.Eckerlin // *Acta Crystallogr.* - 1958 - v.11, N4- P.304-306.
  17. Можаяев А.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников/ А.П. Можаяев, Першин В.И., Шабатин В.П.// *Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева.*-1989.-т.XXXIV.- №4.-С.504-508.
  18. Yakovleva I. S. Microwave synthesis of  $LaMO_3$  (M = Mn, Co, Fe) perovskites from crystalline hydrates of nitrates/I. S. Yakovleva, A. N. Nadeev, E. Yu. Gerasimov, D. V. Ivanov // *Kinet. Catal.* - 2013.- V.54.-N1.- P. 119-129.
  19. Novojilov M.A. Epitaxial perovskite rare-earth nickelates and their heterostructures with CMR manganites / M.A. Novojilov, O.Yu. Gorbenko, I.V. Nickulin [et al] // *Int. J. Inorg. Mater.*- 2001.- V.3.- N8.- P1165-1168.
  20. Schoof B. A water-based sol-gel technique for chemical solution deposition of  $(RE)Ba_2Cu_3O_{7-y}$  (RE=Nd and Y) superconducting thin films/ B.

---

Schoof, V. Cloet, P. Vermet // *Supercond. Sci. Technol.*-2006.-V.19.-N11.-P.1178-1184.

21. Carvalho M.D. Electrochemical oxidation and reduction of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  in alkaline media / M.D. Carvalho, A. Wattiaux, J.M. Bassat et al // *J. Solid State Electrochem.*- 2003.- V.7.- N10.-P.700-705.

22. Martinelli D. Use of Perovskite-Type Lanthanum Nickelate Synthesized by the Polymeric Precursor Method in the Steam Reforming Reaction of Methane/ D. Martinelli, D. Melo, A. Pedrosa [et al]// *Mater. Sci. Appl.*- 2012.-3.-363-368.

23. Fernandes J.D.G. Synthesis and catalytic properties of lanthanum nickelate perovskite materials / J.D.G. Fernandes, D.M.A. Melo, A.M.G. Pedrosa [et al] // *Reaction Kinet. Catal Letters.*-2005.- V.84.- N1.- P.3-9.

24. Yazhong C. Nickel catalyst prepared via glycine nitrate process for partial oxidation of methane to syngas/ Yazhong, Z. Wei, S. Zongping, X. Nanping// *Catal. Commun.*- 2008.-V.9, N.6.- P.1418–1425.

25. Tanaka M. The construction of a new type of spray dryer and its application to the synthesis of YBaCuO-type superconductors / M.Tanaka, S.Hoste, M.Suzuki [et al] // *Mater. Lett.*- 1993.- V.15.-N.5-6.- P.334-337.

26. Block J. Preparation of orthorhombic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  by spray-drying format solutions / J. Block and L.E. Dolhert // *Mater. Lett.* – 1991.- V.11.- N.10-12. – P.334-338.

27. Strobel R. Aerosol flame synthesis of catalysts / R. Strobel, A. Alfons and S.E. Pratsinis // *Adv. Powder Technol.*- 2006.- V.17.- N.5.- P.457-480.

28. Chiarello G.L. Flame –spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion / G.L Chiarello, I. Rosetti, L.Forni // *J. Catal.* – 2005.- V.236.- N2.- P.251-261.

29. Gonzales A. Synthesis of high surface area perovskite catalysts by conventional routes / A. Gonzales, E.M. Tamayo, A.B. Porter [et al] // *Catal. Today.*- 1997.- V.33.- N.1-3.- P.361-369.

- 
30. Kirchnerova J. Evaluation of some cobalt and nickel based perovskites prepared by freeze-drying as combustion catalysts / J. Kirchnerova, D. Klvana, J. Vaillancourt [et al] // Catal. Lett.-1993.- V.21.-N.1-2.- P.77-87.
31. Barboux P. Synthesis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  from coprecipitated hydroxides / P.Barboux, I. Champion, S. Daghigh [et al] // J. Non-Cryst. Solids.-1992.- V.147-148.- P.704-710.
32. Guilmard M. Structural and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$  / M. Guilmard, C. Pouillier, L. Croguennec, C. Delmas // Solid State Ionics.- 2003.- V.160.- N.1-2.- Pages 39-50.
33. Абакумов А.М. Сложные оксиды со структурами когерентного срастания/ А.М.Абакумов, Е.В. Антипов, Л.М. Ковба и др // Успехи химии.- 1995.- т.64.- №8.- с.769-779.
34. Lehman U. Der Aufbau von  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  und seine Verwandtschaft zu  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  / U.Lehman, Hk. Muller-Buschaum // Z. Naturforsch.- 1980.-V.B35.-N3- P.389-390.
35. Lehuede P. Etude des composés de structure type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  entre oxydes de terre rares et oxydes métaux de transition.-These doct. Ing. Univ. Louis Pasteur. Strasburg- 114p.
36. Савченко В.Ф. Изучение фазовых превращений на воздухе в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ / В.Ф. Савченко //Известия АН СССР. Неорган. матер.-1981.- Т.17.-№9- с.1654-1657.
37. Zinkevich M. Thermodynamic analysis of the ternary La-Ni-O system/ M. Zinkevich, F. Aldinger //J.Alloy.Comp.-2004.-V.375.-N1-2.- P.147-161
38. F.Wold Rare Earth Nickel Oxides / Wold F., Post B., Banks E. //J. Am. Chem. Soc.- 1956.-V.79.-P.4911-4913.

- 
39. Foex M. Sur une combinaison du sesquioxide de lanthane avec le proptoxyde de nickel/ Foex M., Mancheron A., Line M. // C.R. Acad. Sci- 1960. - T.250C. - N 18. - P.3027-3028.
40. Ngo Thi Hong Le LaNiO<sub>3</sub> nanopowder prepared by an 'amorphous citrate' route /Ngo Thi Hong Le, José M. Calderón-Moreno, Mónica Popa, Le Van Hong Nguyen Xuan Phuc// J. Eur. Ceram. Soc.- 2006.-V.26.-N4–5, P. 403–407
41. Panneerselvam M. Microwave preparation and sintering of industrially important perovskite oxides: LaMO<sub>3</sub>(M = Cr, Co, Ni) /M. Panneerselvam and K. J. Rao // J.Mater.Chem. -2003.-v.13.-p. 596-601
42. Colomer M. Non-stoichiometric La<sub>(1-x)</sub>NiO<sub>(3-δ)</sub> perovskites produced by combustion synthesis/ M. Colomer, D. Fumo, J.Juradoa and A. SegadaAes// J. Mater.Chem.-1999.-Vo1.9.-P.2505-2510.
43. Gai P.L. Vacancy ordering in anion-deficient LaNiO<sub>3</sub> / P.L. Gai, C.N.R. Rao // Z. Naturforsch. A- 1975.- B.30.- N8.- P.1092.
44. Bannikov D.O. Thermodynamic properties of complex oxides in the La–Ni–O system / D.O. Bannikov, V.A. Cherepanov // J.Solid.State.Chem.-2006.- V.179.-N8.-P.2721–2727
45. Gaoyang G. Lattice normal modes and electronic properties of the correlated metal LaNiO<sub>3</sub> / G. Gaoyang, I. Grinberg, A. Rappe and J. Rondinelli// Phys.Rev. B. – 2011.- v.84. –P.144101.
46. Demazeau G. Sur une série de composés oxygènes du nickel trivalent dérivés de la perovskite/ G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, P. Hagenmuller //J.Solid.State.Chem.- 1971.- V.3.-N4.-P. 582–589.
47. Кононюк Н.Ф. Фазовый состав и электропроводность образцов системы LaNiO<sub>3</sub>- LaCoO<sub>3</sub>/ Н.Ф.Кононюк, Н.Г. Сурмач и др. // Известия АН СССР. Неорг. матер.-1984.-Т.20.-№7- с.1203-1206.

- 
48. Orjomand M. Oxyde Chemistry. Part 1. Ternary oxides containing nickel in oxidation states II, III and IV / M. Orjomand, D. Machin // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*-1975.- N11.- P.1055-1061.
49. Книга М.В. Влияние различных катионов на кинетику реакции в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  / М.В. Книга, Я.С. Рубинчик, Р.А. Зарецкая // *Ж. неорганической химии.* – 1971.- т.7.-С.1389-1392.
50. Rao C.N.R. Chemistry of High Temperature Superconductors / C.N.R. Rao.- World scientific.-1991. –P.287.
51. Takanashi E. Preparation of lanthanum nickel oxide powder from coprecipitated lanthanum-nickel oxalates/ E. Takanashi, T. Toyoda, T. Ito, M. Takatsu// *J. Mater. Sci.*-1990.-V.25.-N3.- P.1555-1562.
52. Недилько С.А. Получение двойных оксидов РЗЭ и переходных металлов состава  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  /С.А. Недилько, М.Н. Ермакова, Н.П. Зырянова // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.*-1980.-т.16.-№6.-С.1126-1127.
53. Недилько С.А. Изучение условий получения двойных оксидов лантана с кобальтом, никелем, медью и цинком/ Недилько С.А., Васягина Р.Д., Сидорик Л.С. и др// *УХЖ.* – 1980.-т.46.-№3.-с.251-253.
54. Touret D. Sur la réactivité vis-a-vis de l'eau de l'oxide de lanthane et de quelques matériaux réfractaires a base d'oxide de lanthane/ D. Touret, F. Quegroux // *Revue de chimie minérale.*- 1972.- V.9.- N6.- P.883-903.
55. Sreedharan O.M. The free energy of formation of lanthanum nickelate/ O.M. Sreedharan // *High Temperature Science.*-1976.-V.8.-N3.-P.179-183.
56. Laberty-Robert Ch. X-ray diffraction studies of perovskite or derived perovskite phase formation /Ch. Laberty-Robert, M.L. Fontaine, T. Mounis, B. Mierzwa, D. Lisovytskiy, J. Pielaszek // *Solid State Ionics.*-2005.-V.176.-N13–14.-P.1213–1223

- 
57. Muller-Buschbaun Hk. Die Structur des Kaliumnickelfluorids  $K_2NiF_4$ / Hk.Muller-Buschbaun, V.Lehmann //Z. Anorg. Allg. Chem- 1978.- v.447.- N10.- p.47-52.
58. Кононюк Н.Ф. Электрические свойства образцов системы  $Nd_2NiO_4$ - $NiO$  / Н.Ф.Кононюк, Л.А. Тихонова, Л.В. Махнач // Известия АН СССР. Неорг. матер.-1981.-Т.17.-№1- с.161-164.
59. Odier P. Structural characterization of an orthorhombic form of  $La_2NiO_4$  / P.Odier, M.Lebanc, J.Choisnet // Mater.Res.Bull.-1986.-V.21.-N7.-p.787-796.
60. Sáez-Puche R. Neutron diffraction study on the orthorhombic form of  $La_2NiO_4$  / R. Sáez-Puche, F. Fernández, J.L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal // Journal of the Less Common Metals. – 1989. –v.149.- P.357-361.
61. Rao C. Crystal structure and semiconductor-metal transition of the quasy-two-dimensional transition metal oxide  $La_2NiO_4$ / C.Rao, D.Buttrey, N.Otsuka [et al] // J.Solid.State.Chem. – 1984.-v.51.-p.266-269.
62. Takeya H. Shock-induced changes in  $La_2CuO_4$ ,  $La_2NiO_4$ ,  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ,  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$  single crystals/ H.Takeya, H.Takei, W.Jang [et al] //Jpn. J. Appl. Phys.- 1990.-Vol.29. -N7.- P.1252-1256.
63. Bannikov D. Thermochemical characteristics of  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  oxides / D. Bannikov , A.Safronov, V. Cherepanov / Thermochim. Acta.-2006.-V.451.-P.22–26.
64. Ganguly P. Electron transport properties of transition metal oxide systems with the  $K_2NiF_4$  structure/ P.Ganguly, C.N.R. Rao // Mater. Res. Bull- 1973.- V.8.- N4.- P.405.
65. Dionne Gerald F. Spin states and electronic conduction in nickel oxides/ Gerald F. Dionne // J. Appl. Phys.-1990.-V.67. -N9.- P.4561-4563.

- 
66. Szpunar B. Electronic structure of antiferromagnetic lanthanum nickel oxide  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and lanthanum strontium nickel oxide  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ / B.Szpunar //Physica C.- 1989.- V.161.- N4.- P.501-511.
67. Sayer M. Electrical properties and stoicheometry in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ / M.Sayer, P.Odier //J.Solid.State.Chem.-1987.- V.67.- P.26-36.
68. Брач Б.Я. Синтез и магнитные свойства твердых растворов  $\text{LaSrNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_4$  со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ / Б.Я.Брач, Ю.И. Рябков, Н.В. Чежина // Вестник ЛГУ.-1985.-№25.-с.90-93.
69. Moham Ram R.A. Electronic and spin configuration of  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{3+}$  ions in oxides of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  structure/ R.A.Moham Ram, K.K.Singh, W.H. Madhusudan [et al] // Mater. Res. Bull. - 1983.-V.18.- P.703-712.
70. Guo G.Y. Electronic and magnetic properties properties of lanthanum nickel oxide  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  / G.Y. Guo // Government Report Announce Index (US).- 1989.- Vol.89.-P.16.
71. Buttrey D.J. Magnetic Properties of Quasi-Two-Dimensional  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ / Buttrey D.J., Honig J.M., Rao C.N.R. //J.Solid.State.Chem-1986.- V.64.- P.287-295.
72. Shimokava Y. Weak Ferromagnetic Moment and Oxygen Stoicheometry of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ / Y.Shimokava, K. Kohn // Jpn. J. Appl. Phys.- 1990.-Vol.29. -N7.- P.1124-1126.
73. Ganguli A.K. Elusive superconductivity in polycrystalline samples of layered lanthanum nickelates/ Ganguli A.K., Nagarayan R. // J. Solid State Commun.-1989.- V. 72.-N2.-P.178-190.
74. Красинькова М.В. О фазовом переходе смещения в кристаллах структуры  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ : сравнение  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  / М.В.Красинькова, Б.Я. Мойжес //Физика твердого тела.- 1990.- т.32.- №1.- с.318-321.

- 
75. Bassat J.M., Odier P., Gervais F. Two dimensional plasmon in nonstoichiometric  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  //Physical Rev. B: Condens. Matter.- 1987.-V.35.-N13.- P.7126-7128.
76. Grant J.B., McMahan A.K. Comparison of the electronic structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{K}_2\text{CuF}_4$ //Physica C.-1989.-V.162-164.-P.1439-1440.
77. Nanjundaswamy E. Magnetic properties of pure strontium and calcium doped lanthanum nickel oxide ceramic: onset of high-Tc superconductivity/ E. Nanjundaswamy // Physica C.- 1990.- V.166.- N3-4.- P.361-371.
78. Are nickel ceramic superconducteurs? //New Sci.- 1989.- V. 121.- N1654.- P.32.
79. Rice D.E., Crawford M.K., Buttrey D.J., Farneth W.E. Infrared study of the low-temperature-orthorhombic-low-temperature-tetragonal structural phase transition in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  // Phys. Rev. B.- 1990.-V. 42-N13.-P.8787-8790.
80. Bates F.E., Eldridge J.E. Normal modes of tetragonal  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , isomorphs of the high Tc superconductor  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  // J. Solid State Commun.-1989.- V. 72.-N2.-P.178-190.
81. Choudhury N., Rao K.R., Chaplot S.L. Phonon dispersion relation and density of states in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  //Physica C.-1990.- V. C171.-N5-6.- P.567-581.
82. Wada S.  $^{139}\text{La}$  NQR Study of Antiferromagnetic  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / S. Wada, T. Kobayashi, M.Kaburagi [et al]// J. Phys. Soc. Jpn. -V.58.-p.2658-2661. – 1989.
83. Hague C.F. X-Ray emission spectra of high Tc superconductors and other perovskite-related compounds/ C.F.Hague, V.Barnole, J.M.Mariot, M.Ohno // Phys. Scr.- 1990.- V.41.- P.924-929.
84. Alonso J.A. Crystal structure and magnetism in the defect perovskite  $\text{LaNiO}_{2.5}$  /J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, J.L. Garcia-Mufioz, M.T. Fernandez //Physica B.- 1997.-v.234-236.-p18-19

- 
85. Sayagués M.J. Microstructural Characterization of the  $\text{LaNiO}_{3-y}$  - , A. Caneiro, J.M. González-Calbet// *J.Solid.State.Chem.*- 1994.-V.110.-N2.-P.295–304
86. Crespín M.  $\text{LaNiO}_2$ : Synthesis and structural characterization /M. Crespín, O. Isnard, F. Dubois, J. Choisnet, P. Odier// *J.Solid.State.Chem.*- 2005.-v.178.-N4.-P.1326–1334
87. Sieler J. Struktur und eigenschaften von ternären und quaternären seltenerd-übergangsmetall-oxidsystemen vom  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ - und  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -type/ J.Sieler, J. Kaiser // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -1970.-B377-P.316-320.
88. Drennan J. An electron microscope investigation of phases in the system La-Ni-O / J.Drennan, C.Tavares, B.Steele // *Mater.Res.Bull.*-1982.-v.17.-N5.-p.621-626.
89. Xiaole W. In situ variable temperature X-ray diffraction studies on the transformations of nano-precursors to La-Ni-O phases / W.Xiaole, J.C.Knowles, I.Abrahams [et al]// *J.Solid.State.Chem.*- 2011.-V.184.-p.1688-1694.
90. Gervais F. Plasmon behavior at “semiconductor-metal” transition in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ / F.Gervais, P.Odier, Y.Nigara // *J. Solid State Commun.*- 1985.- V.56.-N4.-P.371-374.
91. Ling C.D. Neutron Diffraction Study of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ : Structural Relationships Among  $n=1, 2,$  and  $3$  Phases  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ / C.D. Ling, D.N. Argyriou, G.Wu and J. J. Neumeier. – 1999.-v.152.- P.517-525.
92. Zhang Z. Synthesis, structure, and properties of the layered perovskite  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  / Z.Zhang, M . Greenblatt, J.Goudenough // *J.Solid.State.Chem.*-1993.- v.108.-p.402-409.
93. Poltavets V.  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ : A New Double T.-type Nickelate with Infinite  $\text{Ni}^{1+}/^{2+}\text{O}_2$  Layers/ V.Poltavets, K. Lokshin, S. Dikmen et al/ *J. Am. Chem. Soc.* – 2006.- V.128.-N. 28.-P. 9050-9051.

- 
94. Zhang Z., Synthesis, Structure, and Properties of  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$ , and  $\text{Nd}$ ) / Z. Zhang, M. Greenblatt // *J.Solid.State.Chem.*-1995.-v.117.-N2.-P.236–246
95. Carvalho M. New preparation method of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=2, 3$ ) / Maria Deus Carvalho, Fernanda Madalena A. Costa, Isabel da Silva Pereira, Alain Wattiaux, Jean Marc Bassat, Jean Claude Grenier and Michel Pouchard // *J.Mater.Chem.*- 1997.-v.7(10).-p.2107–2111.
96. Poltavets V. Crystal Structures of  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) Triple Layer  $\text{T}'$ -type Nickelates / Viktor V. Poltavets, Konstantin A. Lokshin, Mark Croft, Tapas K. Mandal, Takeshi Egami and Martha Greenblatt // *Inorg. Chem.* -2007.-v.46.-p.10887-10891
97. Carvalho M. D. Electrochemical oxidation and reduction of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  in alkaline media / M. D. Carvalho, A. Wattiaux, J. M. Bassat, J. C. Grenier, M., Pouchard // *J. Solid State Electrochem.* -2003.- v.7.-p. 700–705
98. Jang W.J. Growth, structure and properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $x=0$  to  $0.3$ ) single crystals / W.J.Jang et H.Takei // *Jap. J. Appl. Phys.*- 1991.- V.30.-N2.-P.251-257.
99. Михайлов И.Г. Появление сверхпроводимости при 94К в  $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{NiO}_4$  / И.Г.Михайлов, А.Е.Морозовский, В.М. Пан [и др] // 2 Всес. конф. по ВТСП, Киев, 25-29 сент. 1989, Тез.докл. Т.1.-1989.-с.272-273.
100. Tang, J. P. Comparison of the crystal chemistry and electrical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ , and  $\text{Ba}$ ) / J. P.Tang, R. I.Dass and A.Manthiram // *J.Mater. Res. Bull.* -2000. - 35 p.411-424.
101. Кононюк Н.Ф. Получение и электрические свойства  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $x=0-1.0$ ) / Н.Ф.Кононюк, Н.Г.Сурмач, Л.В.Махнач // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*-1982.-Т.18.-№7- с.1222-1225.

- 
102. Толочко С.П. Получение и электрические свойства  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_4$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  ( $x=0-1.0$ ) / С.П.Толочко, И.Ф.Кононюк, С.Ф.Стрельчик // Весці АН БССР, сер.хім.-1984.-№4.-с.67-70.
103. Takeda Y. Structural and electrical properties of the system  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  / Y.Takeda // J. Jap. Oil.Chem.Soc.-1989.-V.38.-N7.- P.535-558.
104. Шаплыгин И.С. Электрические и магнитные свойства твердых растворов со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  / И.С. Шаплыгин, И.А.Коновалова, Б.В.Лазарев [и др] // Письма в ЖЭТФ.- 1987.-Т.46.-С.152-155.
105. Савченко В.Ф. Синтез и электрические свойства твердых растворов в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-BaO}$  / В.Ф.Савченко, Л.С.Ивашкевич, И.Я.Любкина // Изв. АН СССР. Неорг. матер.-1987.-Т.23.-№6- с.973-976.
106. Obayashi H. Some Crystallographic, Electric and Thermochemical Properties of the Perovskite-Type  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_3$  (M: Ca, Sr and Ba)/ H. Obayashi and T.Kudo // Jpn. J. Appl. Phys.-1975.-Vol.14.-p.330.
107. Ващук В.В. Синтез и некоторые свойства твердых растворов  $\text{La}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3\text{O}_y$  / В.В.Ващук, О.П.Ольшевская, С.А. Продан [и др] // Изв. АН СССР. Неорг. матер.-1994.-Т.30.-№7- с.972-975.
108. Wassayamon S. Synthesis and Physical Properties of  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  Ruddlesden-Popper Phase / S. Wassayamon and K. Sutin // J. Metals, Mater. and Minerals. -2008.-Vol.18.- N.2 p.77-82
109. Demazeau G. Sur une serie de composes oxygenes du nickel trivalent derives de la perovskites / G.Demazeau, A.Marbeuf, M.Pouchard [et al] //J.Solid State Chem.-1971.-V.3.-P.582-589.
110. Голуб А.М. Изучение условий образования и некоторых свойств никелатов редкоземельных элементов / А.М.Голуб, Л.С.Сидорик, С.А. Недилько // Изв. АН СССР. Неорг.матер.-1978.-Т.18.-№10- с.1866-1869.
111. Gai P.L., Rao C.N.R. Vacancy ordering in anion-deficient  $\text{LaNiO}_3$  //Z. Naturforsch. A- 1975.- B.30.- N8.- P.1092.

- 
112. Книга М.В. Реакция в системах  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$  в твердом состоянии/ Книга М.В., Зарецкая Р.А. // Изв. АН СССР. Неорг.матер.-1971.- Т.7.-№3- с.464-467.
113. Hayward M. Synthesis of the infinite layer Ni(I) phase  $\text{NdNiO}_{2+x}$  by low temperature reduction of  $\text{NdNiO}_3$  with sodium hydride /M.A. Hayward, M.J. Rosseinsky// Solid State Sciences.- 2003.-V.5.-P. 839–850.
114. Ishikawa K. Orthorhombic–orthorhombic phase transitions in  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0.067 \leq \delta \leq 0.224$ )/ K. Ishikawa, K.Metoki, H. Miyamoto// J.Solid.State.Chem.- 2009.-V.182.-P.2096–2103.
115. Willer B. Sur les combinaison de l'oxide de nickel avec sesquioxides de praseodime et de neodime / B.Willer, M.Daire //C.r. Acad. Sci.-1968.-V.C267.-N18.- P.1482-1484.
116. Saez-Puche R. Sintezis, caracterizacion y transiciones de fase de oxidos  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (Ln-La, Pr, Nd)/ R.Saez-Puche, F.Fernandez-Martines // An. quim. Real. soc. esp. quim.- 1986.- V.82.- N2.- P.206-209.
117. Castro M. Heat capacity study of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  / M. Castro, R. Burriel/ Thermochim. Acta. - 1995. – Vol.269/270.-P537-552.
118. Odier P. Oxygen Exchange in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+d}$  at High Temperature and Direct Formation of  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-x}$  / P. Odier, Ch. Allanon and J. M. Bassat/ J.Solid.State.Chem.- 2000.- V.153.-P.381-385.
119. Rice D.E. Infrared study of the low-temperature-orthirhombic-low-temperature-tetragonal structural phase transition in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  / D.E.Rice, M.K.Crawford, D.J.Buttrey, W.E.Farneth // Phys. Rev. B.- 1990.-V. 42-N13.- P.8787-8790.
120. Bates F.E. Normal modes of tetragonal  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , isomorphs of the high  $T_c$  superconductor  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  / F.E.Bates, J.E. Eldridge // J. Solid. State Commun.-1989.- V. 72.-N2.-P.178-190.

- 
121. Кононюк Н.Ф. Электрические свойства образцов системы  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4\text{-NiO}$  / Н.Ф.Кононюк, Л.А. Тихонова, Л.В. Махнач // Изв. АН СССР. Неорг.матер.-1981.-Т.17.-№1- с.161-164.
122. Книга М.В. Исследование условий образования  $\text{Gd}_2\text{NiO}_4$  / М.В.Книга, И.И.Выгодский, Г.И. Метелица //Изв. АН СССР. Неорг.матер.-1974.-Т.10.-№1- с.78-80.
123. Тимофеева Н.И. Получение и исследование свойств соединений окиси никеля с окислами редкоземельных элементов / Н.И.Тимофеева, И.В. Романович // Изв. АН СССР. Неорг.матер.-1971.-Т.7.-№11- с.2104-2105.
124. Foex M. Sur une combinaison du sesquioxide du lanthane avec le protoxide de nickel / M.Foex, A.Macheron, M.Line //C.r. Acad. Sci.-1960.-V.C250.-N18.- P.3027-3028.
125. Ткалич А.К. Синтез, структура и свойства никелатов  $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (R=Nd, Pr, La) / А.К.Ткалич, В.П.Глазков, В.А. Соменков //СФХТ.-1991.-т.4.-№12.- с.2380-2385.
126. Olafsen A. Crystal Structure and Properties of  $\text{Nd}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$  and  $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  / A. Olafsen, H. Fjellvasg and B. Hauback// J.Solid.State.Chem.- 2000.- Vol. 151.- P.46-55.
127. Prostakova V. Experimental study and thermodynamic optimization of the  $\text{CaO-NiO}$ ,  $\text{MgO-NiO}$  and  $\text{NiO-SiO}_2$  systems /V. Prostakova, Jiang Chen, Evgueni Jak, Sergei A. Decterov// Calphad.-2012.-V.37.-P.1-10
128. Shibahara H.J. Electron microscopic study on the structure of an intermediate phase with the composition of  $\text{BaNiO}_x$  ( $2 < x < 3$ )// J.Solid. State Chem.- 1987.-v.69.-N1.-P.81-92.
129. Pousch H., Muller-Buschbaum Hk. Praparation von  $\text{SrNiO}_2$ -einkristallen mit eben koordiniertem nickel // Z.anorg.und allg. Chem.-1976.-v.426.-N2.- P.184-188.

- 
130. Takeda Y., Hashino T., Miyamoto H. Synthesis of  $\text{SrNiO}_3$  and related compound  $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  // J. Inorg. and Nucl.Chem.-1972.-v.34.-N5.-P.1599-1601.
131. Lander J.J. The phase system Bao-NiO //J. Amer. Chem. Soc.-1951.-v.73.-N6.-P2452-2454.
132. Strunk M. Zur Kenntnis eines Strontium-Oxonickolats(IV):  $\text{Sr}_{12}\text{Ni}_{7.5}\text{O}_{27}$  /M. Strunk, Hk Müller-Buschbaum// J.Alloy.Compnd.1994.-V.209.- N1–2.-P.189–192
133. Campa J. Nickel supermixed valence in stoicheometric  $\text{BaNi}_{0.83}\text{O}_{2.5}$ / J.Campa, E.Gutierrez-Puebla, M. Monge [et al] / J.Solid.State.Chem.- 1994.- V.108.-P.230-235.
134. Zinkevich M. Constitution of the Sr–Ni–O system/ M.Zinkevich// J.Solid.State.Chem. -2005. - V.178. - P.2818 – 2824.
135. Lander J.J. The phase system Bao-NiO //J. Amer. Chem. Soc.-1951.-v.73.-N6.-P2450-2452.
136. Campá J.A. Nickel Supermixed Valence in Stoichiometric  $\text{BaNi}_{0.83}\text{O}_{2.5}$   
- Valero//  
J.Solid.State.Chem.-1994.-V.108, N2, P.230–235
137. Aksenova T.V. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of the layered  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}$ )/ T.V. Aksenova, A.S. Urusova, L.Ya. Gavrilova, V.A. // J.Alloy.Compnd.- 2014.- V.590.- P. 474–478.
138. Helm I. A highly accurate method for determination of dissolved oxygen: Gravimetric Winkler method/ I.Helm, L.Jalukse, I.Leito //Anal. Chim. Acta.- 2012.-V.741.- P.21–31.
139. Gallagher P.K. Interactions of high-temperature superconductors with the atmosphere / P.K. Gallagher // Thermochim. Acta. - 1989.-V. 148. - P. 229–234.
140. Zhen Q. Investigation of chemical stability and oxygen permeability of perovskite-type  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ceramic membranes/ Q. Zhen, Q.Yun, H. Wang [et al] // Solid State Ionics.- 2011.- V.189.- N1.- P.50–55.

- 
141. Антипов Е.В. Кристаллохимия сверхпроводящих оксидов / Е.В. Антипов, Л.Н. Лыкова, Л.М. Ковба // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989.- т. XXXIV.- №4.- С.458-466.
142. Куличенко В.А. Визначення стехіометрії складних оксидів на основі лантану, нікелю та кобальту/ В.А.Куличенко, С.А. Неділько, О.Г.Дзязько//Вісник Київського Університету. Серія Хімія. -1996.-№33.- С.130-133.
143. Yasukawa Y. Accurate oxygen content determination method for decreased sample amounts of superconductive and other functional oxides/ Y.Yasukawa, H.Yamauchi, M.Karppinen // Appl.Phys.Lett. – 2002.-V.81.-N3.-P.502-504.
144. Chen W.M. An accurate method of iodometric titration for determining oxygen content of superconducting cuprates/ W.M. Chen, N.L. Chen, C.C. Lam [et al]// Physica C: Superconductivity.- 1997.- V.282–287.-P. 1435–1436.
145. K. Conder Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates/ Conder K. Pomjakushina E., Soldatov A., Mitberg E.// Mater. Res. Bull 2005.- V.40- N2.- P. 257–263.
146. Orera A. New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells / A. Orera and P. R. Slater/ Chem. Mater.- 2010.-V.22.-P.675–690.
147. Yoo Y.  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  as oxygen electrode in reversible solid oxide cells / Y. Yoo, M. Choi, J. Hwang, et all// Ceram. Int.- 2015-V.41.- N5.- P. 6448–6454.
148. Amow G. A comparative study of the Ruddlesden-Popper series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications Solid state ionics/ G.Amow, I. J.Davidson, S. J. Skinner // Solid State Ionics.-2006.- v.177.-N13-14.-pp.-1205-1210.
149. Takahashi S. Electrode Properties of the Ruddlesden–Popper Series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2$ , and  $3$ ), as Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells/ S. Takahashi, S.Nishimoto, M. Matsuda and M. Miyake// J. Am. Ceram. Soc.- 2010.-V.93.-N8.-P.2329–2333.

- 
150. Sharma R.  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  as an efficient solid oxide fuel cell cathode: electrochemical properties versus microstructure/ R. K. Sharma, M. Burriel and E. Djurado // *J. Mater. Chem. A.* – 2015.- V. 3.-N. 47-P. 23833-23843.
151. Parkash O. Electrical and magnetic properties of the system  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  / O. Parkash // *Proc. National Acad. Sci. A.*- 1978.- V.87.- N10.- P.331.
152. Railsback J. Oxygen electrode characteristics of  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4 + \delta$ -infiltrated porous  $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  / J. Railsback, Z. Gao, S. Barnett// *Solid State Ionics.*- 2015.-V.274.- P. 134–139.
153. Suguru Takahashi. Electrode Properties of the Ruddlesden–Popper Series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  (n=1, 2, and 3), as Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / Suguru Takahashi, Shunsuke Nishimoto, Motohide Matsuda, Michihiro Miyake// *J. Am. Ceram. Soc.*-v.93.-N8.-p.2329-2333.
154. Zhao H. New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ // H. Zhao, F. Mauvy, C. Lalanne // *Solid State Ionics.*- 2008.-V.179.- N35–36, 30 .-P. 2000–2005.
155. Fontaine M. Synthesis of  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides by polymeric route: non-stoichiometry control/ M. Fontaine, C. Laberty-Robert, A. Barnabé // *Ceram. Int.*-2004-V.30.-P. 2087–2098.
156. Matsumoto Y. Electrochemical properties of lanthanum nickel oxide/ Y. Matsumoto, H. Yoneyama, T. Tamura // *J. Electroanal. Chem.*-1977.- V.80.- N1.- P.117.
157. Cong H. Nguen. Comportement électrochimique d'une électrode  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  en milieu alcalin/ Cong H. Nguen, P. Chartier, J. Brenet // *C.R. Acad. Sci.*- 1974.- V.C279.-N29.- P.1085-1087.
158. Obayashi H. Perovskite-type oxides as ethanol sensors/ H. Obayashi, Y. Sakurai, T. Gejo // *J. Solid. State. Chem* -1976.- V.17.- N3.- P.299.

- 
159. Kannan A. Oxide-based bifunctional oxygen electrode for rechargeable metal/air batteries/ A.Kannan, A.K. Shukla, S. Sathyanarayana // J. Power Sources.- 1989.- V.25.- N2.- P.141-150.
160. Zhang J. Porous Perovskite LaNiO<sub>3</sub> Nanocubes as Cathode Catalysts for Li-O<sub>2</sub> Batteries with Low Charge Potential / J. Zhang, Y. Zhao, X. Zhao [et al]// Scientific Reports.- 2014.-V.4.- N.6005.- P.1-6.
161. Gunasekaran N. Influence of rare earth ions on CO oxidation over Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (Ln=La, Pr or Nd)/ N.Gunasekaran, A.M. Sundaram, V. Srinivasan // Reaction Kinet. Catal Letters.- 1982.- V.21.- N3.- P. 243-248.
162. Jahangiri A. Syngas Production from Reforming of Methane with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Perovskites/ A. Jahangiri, H. Aghabozorg, H. Pahlavanzadeh, J.Towfighi// Int. J. of Chem. Reactor Eng.- 2014.-V.12.-N1.- P. 25–34.
163. Saleh A. Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas / A. Saleh, Al Sayari// Open Catal. J.- 2013.- V. 6.-P.17-28.
164. Li H. Catalytic Production of Carbon Nanotubes by Decomposition of CH<sub>4</sub> over the Pre-reduced Catalysts LaNiO<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/ H. Li, Q.Liang, L. Gao [et al]// Catal. Lett.-2001.-V.06.-P.185-188.
165. Hien V. Synthesis and characterisations of sol-gel-derived LaNiO<sub>3</sub> thin-film electrodes on Si substrates / V. Hien, N. Minh, V. Hung// Int. J. Nanotech.- 2015.-V. 12.-N.5/6/7.-P.496-504.
166. Недилько С.А. Золь-гель технология получения функциональной керамики / С.А.Недилько, Е.Г.Зенькович, А.Г.Дзязько, В.А.Куличенко, В.А.Дрозд, О.В.Манченко, Т.А.Зеленько, И.Л.Багинский // International Conference Functionalized Materials: Synthesis, Properties and Application. Ukraine. Kiev. September 2002.- P. 96-97.
167. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование/ Г. Шварценбах, Г. Флашка.-М.: Химия, 1970.-360с.

- 
168. Пришбл Р. Комплексоны в химическом анализе/ Р.Пришбл.-М.: Изд-во иностр. Литературы, 1955.-188с.
169. Бусев А.И. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов/ А.И. Бусев, В.Г.Тинцова, В.М. Иванов.-М.:Химия, 1966.-412с.
170. Куличенко В.А. Визначення стехіометрії складних оксидів на основі лантану, нікелю та кобальту / Куличенко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г. // Вісник Київ. ун-ту, Київ, Хімія, Вип. 33, «Либідь».- 1996- с.130-132.
171. Рипан Р. Неорганическая химия. Химия металлов/ Рипан Р., Четяну И. //— М.: Мир, 1971. - Т.2.— 871с.
172. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Лидин Р.А.,Молочко В.А.,Андрева Л.Л.// Москва,"Химия".- 2000.- 480с.
173. Куліченко В. Дослідження розкладу сумісноосадженої шихти і утворення нікелатів лантану / В. Куліченко, О. Дзязько, С. Неділько, І. Бикова // XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання, 26–29 травня 2013р.-С.Н15.
174. Куліченко В. Одержання нікелатів лантану за методом сумісного осадження компонентів / В. Куліченко, С. Неділько, О. Дзязько, І. Фесич, В. Чорновол, Т. Вітовецька // Вісник КНУ імені Тараса Шевченка, Хімія. – 2013.-Вип.1(49).-С.7-12.
175. Недилько С.А. Фазовый состав в системе  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) / С.А.Недилько, В.А.Куличенко, А.Г. Дзязько // УХЖ.- 1996.- т. 62.- № 3.- с.7-10.
176. Nedilko S.A. A study of phase formation in system La-Ni-O/ S.A.Nedilko, V.A.Kulichenko, A.G. Dzyaz`ko // 2-nd International Conference on f-Elements. - Helsinki, Finland, 1994.
177. Kitayama K. Thermogravimetric study of the M-Ni-O system. II. M = La at 1200°C K./ Kitayama// J.Solid State.Chem .- 1990.- N1.- P.165–172.

- 
178. Yanping W. Preparation and characterization of  $\text{LaNiO}_3$  nanocrystals / Wang Y., Zhu J., Yang X. [et al]// *Mater. Res. Bull.*- 2006.-V. 41, N8.- P.1565–1570.
179. Fisher R.A. The specific heat of  $\text{LaCu}_2\text{O}_4$  and  $\text{NdCu}_2\text{O}_4$  in fields to 7 T / R.A. Fisher, D.A. Wright, P. Radhakrishna [et al] // *J. Magn. Mater.*- 1998.- V.177–181.- P.787–788.
180. Неділько С.А. Нестехіометричні композиції у системі  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  -  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_7$  / С.А.Неділько, В.А.Куличенко, О.Г. Дзясько // *Вісник Київ. ун-ту, Київ, Хімія.*- 1998.-Вип. 35.- с.36-38.
181. Nedilko S. Formation and conductivity of oxides in the system  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$  / S.Nedilko, V.Kulichenko, A.Dziazko // International Conference "Science for Materials in the Frontier of Centures: Advantages and Challenges". Proceeding of conference. Ukraine. Kiev. 4-8 November.- 2002. v.2. -P 460-461.
182. Nedilko S. A. Phase formation and electric conductivity in the La-Ni-O system / S.A.Nedilko, V.A.Kulichenko, A.G.Dziazko// 12-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. France. Saint-Malo. - 1997.-P.D28.
183. Jonker G.H., Van Houten S. Semiconducting Properties of Transition Metal Oxides, in *Halbleiterprobleme VI*, F.Sauter, ed., Friedr. Vieng und Sohn, Braunschweig. -1961. -p.118.
184. Raccah, P. M. First-order localized- electron collective band formation in perovskite oxides./ P. M. Raccah, J. B. Goodenough// *J. Appl. Phys.* – 1965.- Vol. 36.- P. 1031-1032.
185. B. Wilier, Sur les combinaisons de l'oxyde de nickel avec les sesquioxides de praseodyme et de neodyme/ Wilier B., Daire M.// *C.R. Acad. Sci.* – 1968.- Vol. 267.- P.1482-1484.
186. Nedilko S.A. Phase formation and stoichiometry in the Pr-Ni-O system / Nedilko S.A., Kulichenko V.A., Dziazko A.G./ SCTE 2003. 14th International

---

Conference on Solid Compounds of Transition Elements. 06.-11.2003. Linz – Austria. P.PO I-08.

187 Kulichenko V. A STUDY OF NONSTOICHIOMETRIC OXIDES IN THE Ln-Ni-O (Ln=La, Pr, Nd) SYSTEM/ V.Kulichenko, S. Nedilko, O. Dziazgo, V. Chornovol// *Fr. Ukr. J. Chem.* - v.3.-N2.-2015.-P.89-92.

188. Дзязько О. Фазоутворення та киснева стехіометрія в системі Pr – N – O / О.Дзязько, В.Куліченко, С.Неділько, О.Зенькович // Вісник Львівського університету. Серія. Хім. 2004.-вип. 45.- С. 22-26.

189. Bassat J.M., Electronic properties of  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  / J.M.Bassat, C.Alcancon, P.Odier, [et al] // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1998.- Vol.35. - N2. - P.173-188.

190. Nedilko S. A study of nonstoichiometric oxides in the Ln-Ni-O (Ln = La, Pr, Nd) system / S. Nedilko, O.Dzyazgo, V. Kulichenko, V. Chornovol // 8<sup>th</sup> International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, June 1-4: book of the abst. – Toulouse (France), 2015. – P. 146.

191 Неділько С.А. Утворення нестехіометричних оксидів у системі Nd-Ni-O / С.А. Неділько, О.Г.Дзязько, В.А.Куліченко, В.А.Голубцов, І.В.Фесич, Л.М. Абарбарчук // Біоресурси і природокористування. -2014. -т.6. -№5-6. - с.46-49.

192. Ishikawa K. Crystal structure of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.08}$  / K. Ishikawa // *Solid state ionics.* – 2014. - V.262. – P. 682–686.

193. Keller G.E. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts / G.E. Keller, M.M. Bhasin // *J. Catal.*- 1982.- V. 73.-N1.- P. 9–19.

194. Пятницький Ю. Современные способы прямой каталитической конверсии метана / Ю.Пятницький // *Теор. эксп. хим.*-2003.-т.39.-№4.-с.199-210.

- 
195. Omata K. Oxidative coupling of methane on an ABO<sub>3</sub> type oxide with mixed conductivity / K. Omata, O. Yamazaki, K. Tomita and K. Fujimoto // Journal of the Chemical Society.- 1994.- N14.-P.1647-1648.
196. Wygant B. Structural and Catalytic Effects of Iron- and Scandium-Doping on a Strontium Cobalt Oxide Electrocatalyst for Water Oxidation/ Bryan R. Wygant, Karalee A. Jarvis, William D. Chemelewski, Oluwaniyi Mabayoje, Hugo Celio, and C. Buddie Mullins// ACS Catal.- 2016.- 6(2).- p.1122–1133.
197. Takeda Y. Phase relation and oxygen-non-stoichiometry of Perovskite-like Compound SrCoO<sub>x</sub> (2.29 < x > 2.80) / Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, [et al]// Z. Anorg. Allg. Chem.- 1986.-V.540.-N. 9-10.- p. 259–270.
198. Calle C. Polymorphism of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 1) Perovskites: A Thermal and Structural Study by Neutron Diffraction/ C.Calle, J. Alonso and M. Fernandez-Diaz // Z. Naturforsch. 2008. – v.63b. – P.647 – 654.
199. Kulichenko V. Catalytic properties of Sr<sub>1-x</sub>(Na,K)<sub>x</sub>Co(Mn)O<sub>3</sub> in reaction of oxidation of methane / V.Kulichenko, S.Nedilko, V.Ishchenko, N.Ilchenko, L.Rayevskaya, U.Pyatnisky, V.Pavlenko. Global Supramolecular Chemistry Network. International Union of Pure and Applied Chemistry. 1st International Conference on Supramolecular Science & Technology. 27 September - 3rd October 1998, Zaczopane, Poland. Program & Abstracts. P. 105.
- 200 Ильченко Н. И. Влияние состава Со-содержащих перовскитов на их каталитические свойства в нестационарной реакции конверсии метана в высшие углеводороды/ Ильченко Н. И., Н. В. Павленко, Л. Н. Раевская, А. И. Бостан // Теорет. и эксперим. химия. - 2000. – т.36, № 1. - С. 47-52.
201. Kulichenko V.A. Catalytic properties of Sr<sub>1-x</sub>(Na, K)<sub>x</sub>Co(Mn)O<sub>3</sub> in reaction of methane oxidation/ V.A.Kulichenko, S.A. Nedilko // 13<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. SCTE-2000. Stresa (Italy) 4-7 April 2000. P-C15.

- 
202. Nedilko S.A. Oxygen nonstoichiometry and properties of lanthanum nickelates  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) / S.A.Nedilko, V.A.Kulichenko, A.G.Dziazko // VIII International Conference On Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Ukraine, Lviv, September 25-28.- 2002.- P. 116.
203. Куличенко В.А. Дослідження фаз у системі La-(Ca, Sr, Ba)-Ni-O / В.А.Куличенко, С.А.Неділько, О.Г.Дзязько // Тез. XIV-ї Укр. конф. з неорган. хімії, Київ.- 1996.- с.161.
204. Kulichenko V. Fase formation and oxygen non-stoichiometry in La-Sr-Ni-O system / V.Kulichenko, S.Nedilko, A.Dzyazko, O.Zen'kovich // XII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Lviv. 28-31 May 2006.- P. 115.
205. Nedilko S.A. Oxygen nonstoichiometry and properties of lanthanum nickelates  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) / S.A.Nedilko, V.A.Kulichenko, A.G.Dziazko, E.G. Zenkovich // J.Alloy.Compnd.- 2004. -V. 367.- P. 251-254.
206. Nedilko S.A. La-(Ca,Sr,Ba)-Ni-O System: Phase formation and Electric Conductivity/ S.A.Nedilko, V.A. Kulichenko and A.G.Dziazko // 5<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Materials. Pakistan. Islamabad. -1997.
207. Dziazko A.G. Isomorphous substitution in the  $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$  system / A.G.Dziazko, S.A.Nedilko, V.A.Kulichenko // II international conference Applied Physico-Inorganic Chemistry, Ukraine, Sevastopol, 23 - 26. 09. 2013.- P. 150.
208. Куличенко В.А. Фазоутворення та киснева нестехіометрія в системі La-Sr-Ni-O / Куличенко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г., Зенькович О.Г. // Фіз. хім. твердого тіла.- 2006.- Т. 7.- № 3.- С.501-505.
209. Недилько С.А. Изоморфное замещение в системе La-(Ca, Sr, Ba)-Ni-O / С.А.Недилько, А.Г.Дзязько, В.А. Куличенко // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, Харків, 27 червня – 1 липня 2011 р.- с.178.

- 
210. Nazri G.A. Synthesis, characterization, and electrochemical performances of substituted layered transition metal oxides,  $\text{LiM}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_2$ , ( $\text{M} = \text{Ni}$  and  $\text{Co}$ ,  $\text{M}' = \text{B}$  and  $\text{Al}$ ) / G.A.Nazri , A. Rougier, K.F.Kia // Materials Research Society Symposium - Proceedings, 1997, 453, 635-646.
211. Неділько С. Дослідження фаз у системі La-Ca,Sr,Ba-Co-O / С.Неділько, Т.Лішко, В.Куличенко, О.Дзязько, О.Манченко// Конструкційні та функціональні матеріали. Друга Міжнародня конференція. Львів.- 1997.- с.155.
212. Недилько С.А. Кинетические параметры образования сложных оксидов на основе кобальтатов РЗЭ/ С.А.Недилько, А.Г.Дзязько, В.А.Куличенко //Тез. I-й межгосударственной конференции "Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников".- Харьков.- 1993.- т.2.- с.133.
213. T. Arakawa, Reduction of perovskite oxide  $\text{LnCoO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La-Eu}$ ) in hydrogen atmosphere/ Arakawa T., Ohara N., Shiokawa J.// J. Mater. Sci.-1986.- Vol.21,-P.1826.
214. Неділько С.А. Дослідження нових перовскітоподібних фаз у системі La-(Ca,Sr,Ba)-(Co,Ni,Cu)-O / С.А.Неділько, В.А.Куличенко, О.Г.Дзясько // Вісн. Київ. ун-ту, Київ, Хімія.- 1998.-Вип. 35. -с.31-32.
215. Nedilko S.A. Nonstoichiometric oxides in Ln-Ca(Sr,Ba)-Ni(Co)-O systems/ S.A.Nedilko, V.A.Kulichenko, A.G. Dziazgo // International Conference on f Elements. Paris. France, September 14-18.- 1997. C1-13. P77, P1-31, P.109.
216. Недилько С.А. Аномальная зависимость электрического сопротивления в образцах  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,4}\text{Ba}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{2,94}$  / С.А.Недилько, А.Г.Дзязько, В.А. Куличенко // Тез. II-й международной конференции «Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников. Харьков. - 1995.- с.130.