

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

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

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Неділько Сергій Андрійович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
професор кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, доцент,
Заславський Олександр Маркович
Український державний науково-дослідний
інститут «Ресурс» Державного агентства
резерву України,
старший науковий співробітник

кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник

В'юнов Олег Іванович
Інститут загальної та неорганічної хімії
НАН України ім. В.І. Вернадського,
старший науковий співробітник

Захист відбудеться “ 27” березня 2017 року о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий “ ____ “лютого 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03
доктор хімічних наук, професор



О. В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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.

Присутність 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 Руддлессдена-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 перовськітоподібні оксиди в наступних 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 (СЕМ) 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 $(\text{La, Pr, Nd})_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$). Вперше досліджено ізоморфне заміщення в фазах Руддлсдена-Поппера (ФРП) $(\text{La, Pr, Nd})_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ та $(\text{La, Pr, Nd})_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ (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

$(\text{Sr}, \text{Ba})_{1-x}(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_x\text{NiO}_{3-\delta}$. Одержано складні оксиди зі структурою перовськіту загального складу $\text{LaBa}_2\text{M}^1_2\text{M}^2_{5-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\text{M}^1=\text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}^2=\text{Co}, \text{Ni}$). 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 короткий час при меншій температурі прожарювання. Синтезовані нестехіометричні складні оксиди в системах $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd})_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$), та ізоморфно-заміщені ФРП $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ і $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 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 с.н.с., 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 міжнародної конференції «Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников. Харків, 1995; XIV-ї Українській конференції з неорганічної хімії, Київ, 1996; Конструкційні та функціональні матеріали. Друга Міжнародна конференція. Львів, 1997; 13th 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; 8th 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 7 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукове та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі “Літературний огляд”** проведено аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи. Обговорено методи синтезу, структурні особливості складних нікелатів РЗЕ і лужноземельних металів, їх фізико-хімічні характеристики. Показано, що властивості зразків перовськітоподібних фаз на основі нікелатів РЗЕ та лужноземельних металів значно варіюються при ізоморфному заміщенні композицій, збільшенні аніонної чи катіонної нестехіометрії. Проаналізовано перспективи практичного використання цих матеріалів.

У **другому розділі “Вихідні реагенти, методи синтезу та досліджень”** описано вихідні реагенти, що використовувались при синтезі досліджуваних матеріалів. Наведено методики синтезу композицій на основі нікелатів РЗЕ та лужноземельних металів. Описано експериментальні методи досліджень складних нікелатів: хімічний, рентгенівський дифракційний аналіз, електронна мікроскопія, дослідження електрофізичних характеристик, виміри каталітичних властивостей.

У **третьому розділі “Фазоутворення у системі (La, Nd, Pr) -Ni-O”** наведено результати досліджень особливостей синтезу і властивостей композицій у системах (La, Nd, Pr) -Ni-O.

Синтез сполук в системі La-Ni-O. Удосконалено енергозберігаючу методику синтезу нікелатів лантану за допомогою сумісного осадження компонентів з розчинів нітратів металів з наступною термічною обробкою отриманої шихти.

Показано, що найкращі результати сумісного осадження досягаються при використанні як осаджувача розчину K_2CO_3 при мольному співвідношенні суми осаджуваних іонів до осаджувача $n = 1,75$ і $pH = 10 - 11$ (рис. 1).

Вивчено процеси, які відбуваються при термічній обробці шихти. Показано, що сумісно-осаджену шихту можна розглядати, як складну полімерну систему з водневими зв'язками, при розкладі якої відбувається перерозподіл зв'язків, а не дифузні процеси з утворенням проміжних фаз. Підсумовуючи разом дані ІЧ-спектроскопічного та термо-гравіметричних досліджень, зроблено висновок, що розклад повітряно-сухої шихти нікелатів лантану відбувається в декілька стадій, а саме: відщеплення хімічно-зв'язаної води в температурному інтервалі $150-170^\circ C$;

розклад карбонатних угруповувань і відщеплення вуглекислого газу з в температурному інтервалі 490-520°C, перерозподіл зв'язків між лантаном, нікелем і киснем; кристалізація нікелатів при температурах 885-895°C. За допомогою йодометричного титрування вивчено окиснену стехіометрію отриманих зразків.

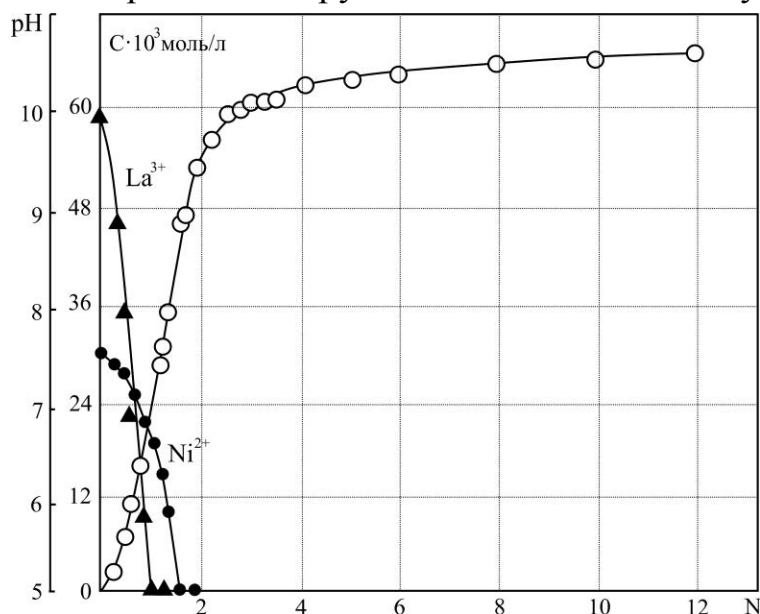


Рис. 1. Дослідження повноти осадження іонів лантану та нікелю з нітратного розчину 0,5 моль/л розчином K_2CO_3 .

складів $La_{1,3}NiO_{3,29}$ - $La_{1,05}NiO_{2,95}$ - неповністю сформовані катіон-дефіцитні фази типу $La_{4-x}Ni_3O_{10}$. Зразки $LaNiO_3$ - $La_{0,1}NiO_{1,2}$ складаються з фази типу $LaNiO_3$ і NiO .

Показано, що композиції складів $La_2NiO_{4,17}$ - $La_4Ni_3O_{10}$ містять надлишок кисню у своїй структурі, а $La_4Ni_3O_{10}$ - $LaNiO_{2,89}$ мають дефіцит кисню (рис.3).

ІЧ-спектроскопічні дослідження системи La-Ni-O проводилися як для встановлення присутності нерозкладених карбонатів, так і для вивчення динаміки змін спектрів у залежності від хімічного і фазового складів системи. Показано, що збільшення кількості шарів у ФРП $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1+\delta}$ призводить до збільшення у структурі кількості кристалографічно нееквівалентних октаєдрів NiO_6 внаслідок чого спостерігається уширення смуг та зменшення їх інтенсивності.

Досліджено електрофізичні властивості отриманих композицій. Зразки $La_{2-x}NiO_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) мають напівпровідниковий тип провідності, графіки залежностей $\log \sigma$ від $1000/T$ наведено на рис. 4. Для зразків з високим вмістом лантану ($x = 2; 1,9; 1,8$) величина

На рис.2 наведено типове зображення мікрокристалів зразку нікелату, зроблене електронним скануючим мікроскопом.

В результаті проведених досліджень знайдено, що зразки зі складами у інтервалі $La_2NiO_{4,17}$ - $La_{1,6}NiO_{3,63}$ є однофазними і кристалізуються у тетрагональній сингонії типу K_2NiF_4 , просторова група $I4/mmm$ з дефіцитом лантану в додекаедричній підгратці. Зразки $La_3Ni_2O_7$ - $La_4Ni_3O_{10}$ - майже наближаються до ідеального складу. Вони являють собою фази Руддлсдена-Поппера з невеликими катіонними дефектами. Зразки в інтервалі

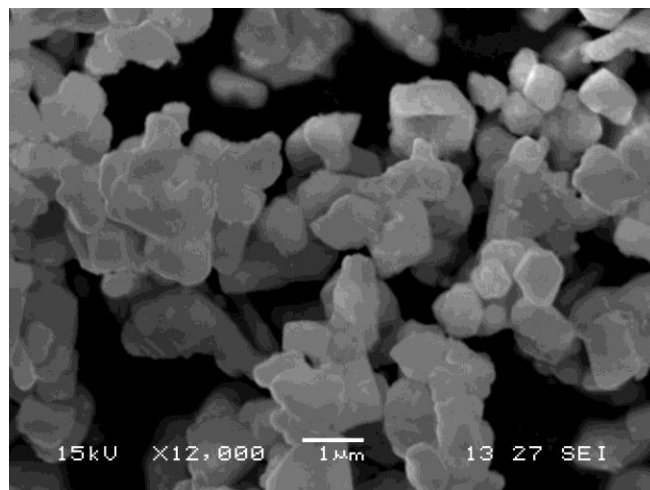


Рис. 2. Мікрокристали зразка $La_3Ni_2O_{7,01}$ (електронний скануючий мікроскоп, $X12000$).

провідності від температури описується експоненціальною функцією. Причому, енергія активації провідності змінюється від 0,099 eV ($x = 0$) до 0,056 eV ($x = 0,2$).

Всі інші композиції зі співвідношенням La/Ni від 1,45 до 0,8 проявляють металічний характер залежності провідності від температури. Залежність між $\ln \sigma$ і $\ln \delta$ при 293 K в системі $\text{La}_x\text{NiO}_{1,5x+1+\delta}$ - лінійна, що вказує на домінуючу роль екваторіальних -Ni-O- площин в процесі переносу електронів.

Катіондефіцитні сполуки в системі Pr-Ni-O. Серед лантаноїдів, окрім лантану, празеодим і неодим також можуть утворювати фази Руддлсдена-Поппера. А отже, в цих системах можливе утворення фаз типу $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,4$).

При $0 \leq x \leq 0,2$ простежується дифракційна картина, характерна для однофазних зразків $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ з моноклінною кристалічною решіткою. Стабілізація моноклінного нікелату празеодиму ймовірно відбувається за рахунок катіонних вакансій. Подальше збільшення x призводить до виділення оксиду празеодиму Pr_6O_{11} .

В системі Pr-Ni-O нами вперше отримано орторомбічну фазу Руддлсдена-Поппера (ФРП) $n=2$ складу $\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,05}$. Подальше зменшення відношення Pr/Ni в інтервалі $0,5 < x \leq 1,0$ призводить до появи, крім основної фази Pr_2NiO_4 , додаткових рефлексів NiO та Pr_6O_{11} . Фаза з $n=3$ в наших умовах не утворюється, що зумовлено відсутністю додаткового тиску кисню.

Катіондефіцитні сполуки в системі Nd-Ni-O. Подібно до попередньої системи Pr-Ni-O, у системі Nd-Ni-O також утворюються катіондефіцитні орторомбічні нестехіометричні фази загального складу $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4-3x/2+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Визначення нестехіометричного кисню йодометричним методом дозволило встановити, що зменшення вмісту неодиму призводить до зменшення кількості

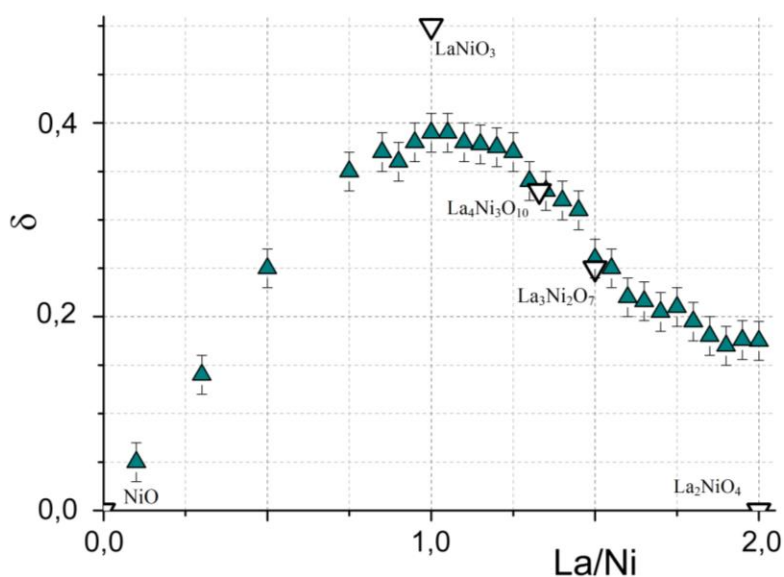


Рис. 3. Залежність відхилення від ідеального значення вмісту кисню в зразках $\text{La}_x\text{NiO}_{1,5x+1+\delta}$

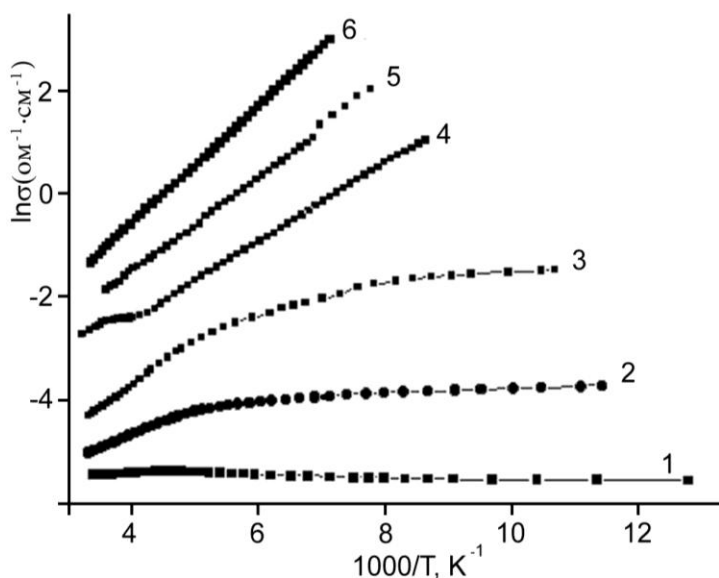


Рис. 4. Залежність електричної провідності від температури в $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,5$):

1) $x=0,5$, 2) $x=0,4$, 3) $x=0,3$, 4) $x=0,2$, 5) $x=0,1$, 6) $x=0$.

нестехіометричного кисню. Розрахований середній ступень окиснення нікелю зі збільшенням значення x зменшується (рис.5).

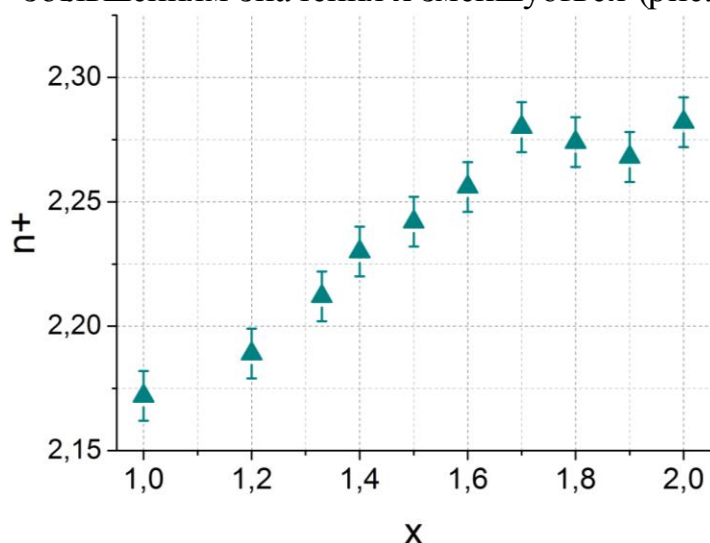


Рис. 5. Середній ступінь окиснення нікелю в Nd_xNiO_{4-y}

Подальше зменшення відношення Nd/Ni в інтервалі $0,2 < x \leq 1,0$ призводить до появи крім основної фази Nd_2NiO_4 додаткових рефлексів NiO та Nd_2O_3 . Фази $Nd_3Ni_2O_7$ і $Nd_4Ni_3O_{10}$ в умовах експерименту не утворюється.

В четвертому розділі “Вивчення каталітичних властивостей в ізоморфно-заміщених нікелатах, кобальтатах і манганатах лужноземельних металів” розглянуто дослідження перовськітоподібних фаз на основі нікелатів лужноземельних металів, допованих іонами лужних металів. Для порівняння також були

отримані аналогічні композиції кобальтатів і манганатів.

Зразки складу $MeNiO_2$ ($Me=Mg, Ca$) 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 $R\bar{6}_3/mmc$.

Натрій повністю заміщує стронцій у зразках нікелатів і кобальтатів стронцію, іони Li^+ і K^+ значно відрізняються по розміру від 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 $SrNiO_{2,4}$ і $SrMnO_3$ 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.

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. Початкове підвищення активності каталізаторів не пов'язано з збільшенням його питомої поверхні. Навпаки, питома поверхня зразка зменшувалась. Результати вимірювання каталітичних властивостей в досліджуваних композиціях показали, що $LaNiO_3$ і $LaNiO_3$ каталізують реакцію повного окиснення метану. Заміна тризарядного іону La^{3+} на двозарядні Sr^{2+} і Ba^{2+} призводить до зміни характеру окиснення, відбувається неповне окиснення метану з утворенням основного продукту етилену. Часткове заміщення іонів Sr^{2+} і Ba^{2+} на однозарядні іони Li^+ , Na^+ , K^+ призводить до підвищення селективності і активності каталізатору (Табл.1). Такі закономірності можуть бути пояснені виникненням великої

кількості дефектів у кристалічній ґратці, внаслідок чого значно підвищуються дифузійні властивості кисню в каталізаторі.

Табл. 1. Характеристики каталізаторів (S – площа поверхні, T – температура, X – ступінь перетворення та $S(C_{2+})$ – селективність).

Каталізатор	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$m, \text{ г}$	$T, \text{ К}$	$X, \%$	$S(C_2-C_4), \%$
$\text{LaNiO}_{2,89}$		5,2	973	1,95	0
$\text{SrNiO}_{2,40}$	1,48	6,9	948	4,7	95,8
$\text{Sr}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{NiO}_{2,38}$	1,05	6,9	973	17,4	99,8
$\text{SrNi}_{0,75}\text{Li}_{0,25}\text{NiO}_{2,42}$	1,41	6,1	973	22,5	99,7
BaNiO_3	7,26	6,5	973	6,5	94,9

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

В п'ятому розділі “Дослідження ізоморфного заміщення в фазах Руддлсдена-Поппера $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3$ і ∞)” розглянуто дослідження ізоморфного заміщення в фазах Руддлсдена-Поппера $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3$ і ∞).

Ізоморфне заміщення в системі $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Було проведено дослідження ізоморфного заміщення іонів лантану на іони лужноземельних металів для композицій системи $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $0 \leq x \leq 2,0$). 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 $0 \leq x \leq 0,8$. Системи $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ і $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ мають область гомогенності зразків $0,4 \leq x \leq 0$. Ізоморфно-заміщені композиції $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) кристалізуються у орторомбічній кристалічній ґратці, просторова група $Fmmm$.

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.6).

Зразки системи $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) з більшим ступенем заміщення ($1,0 \leq x \leq 2,0$ для $\text{M} = \text{Ca}$; $0,8 \leq x \leq 2,0$ для $\text{M} = \text{Sr}$ і $0,6 \leq x \leq 2,0$ для $\text{M} = \text{Ba}$) 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.

За даними хімічного аналізу, заміщення лантану на кальцій призводить до різкого зменшення середнього ступеню окиснення нікелю і має лінійну залежність. 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.

Середній ступінь окиснення нікелю в системах $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ і $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ також зменшується в зоні гомогенності, але на відміну від кальцієвої системи, при $0,6 \leq x \leq 2,0$ – починає зростати. Для пояснення поведінки залежностей вмісту

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

Так, 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. Геометричні параметри іонів лантану і кальцію подібні, при ізоморфному заміщенні буде мати значення тільки фактор появи великої кількості кисневих вакансій внаслідок гетеровалентного заміщення, що призводить в $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ до розкладу при високих значеннях x на тетрагональну фазу Руддлсдена-Поппера з $n=1$ і оксид нікелю.

Залежності значення питомого опору зразків системи $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ від температури наведено на рис.7. 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

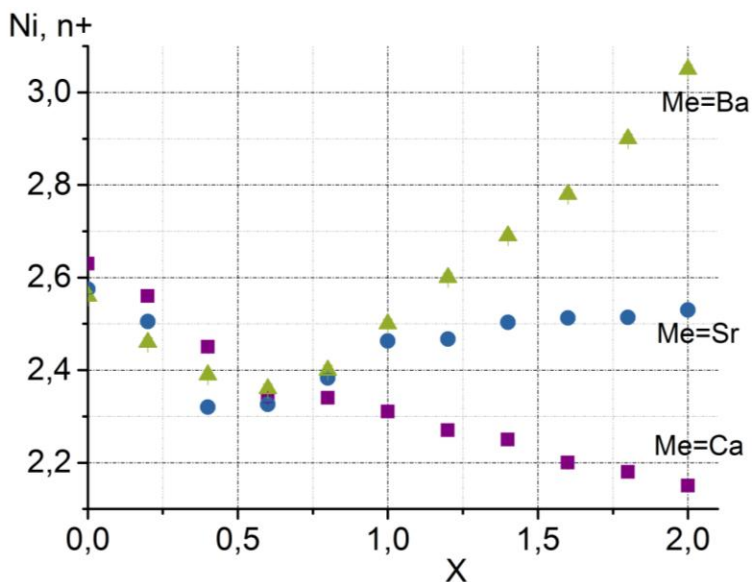


Рис. 6. Залежність середнього ступеню окиснення нікелю Ni^{n+} в зразках системи $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

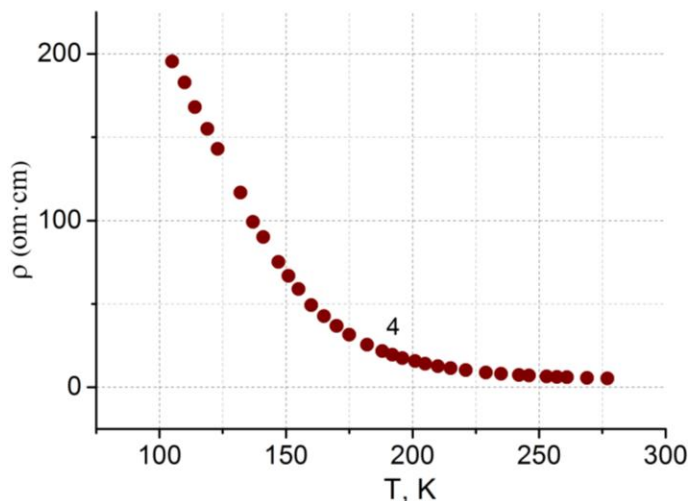
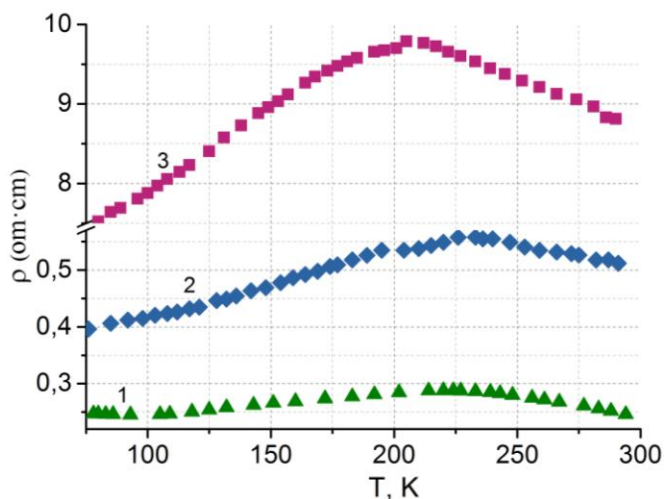


Рис. 7. Температурні залежності резистивних характеристик зразків системи $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$. 1) $x=0$; 2) $x=0,2$; 3) $x=0,4$; 4) $x=0,6$.

діелектриками. Дані досліджень відповідають результатам аналізу на нестехіометричний кисень. Так, 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.

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 мають незначну електропровідність, незважаючи на значну роль іонів Ni^{3+} в процесах переносу електронів у подібних системах описану в літературі, за дірковим механізмом через ланцюжки: $-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$.

Однак, при підвищенні вмісту лужноземельних металів у решітці з'являється велика кількість вакансій підрешітці кисню. А отже, руйнуються самі електропровідні $-\text{Ni}-\text{O}$ -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.

Ізоморфне заміщення в системі $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). 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. 8 наведено еволюцію дифрактограм шихти $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}$, $x=0,5$) з температурою. При температурі 400°C спостерігаються піки, які можна віднести до оксокарбонатів металів. Внаслідок присутності деякої кількості води і неупорядкованості структури шихти, спостерігається велике співвідношення сигнал/шум, піки дуже широкі, їх не можна віднести до конкретних сполук.

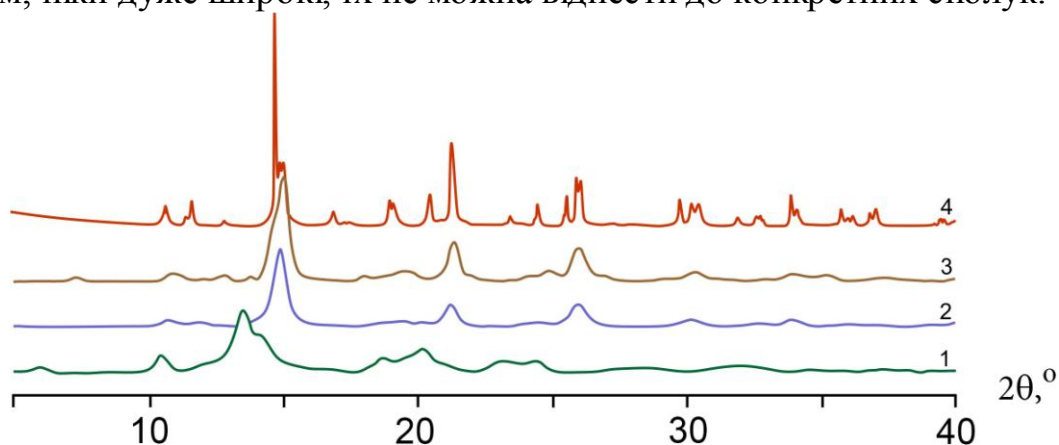


Рис. 8 – Еволюція дифрактограм (Мо- K_α) шихти $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}$, $x=0,5$) з температурою: 1 - 400°C ; 2 - 600°C ; 3 - 800°C ; 4 - 950°C .

При температурі 600°C значна кількість оксокарбонатів розкладається і починається формування перовськітоподібної структури.

Згідно рентгенівським дифрактограмам, ІЧ-спектрам і термогравіметричним дослідженням процес розкладу шихти відбувається без кристалізації оксидів La_2O_3 , CaO , NiO та оксокарбонату $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Тобто утворення фаз Руддлсдена-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.

Область гомогенності твердих розчинів $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) знаходиться в інтервалі заміщень $0 < x \leq 0,5$. Композиції кристалізуються в ромбічній сингонії з просторовою групою $Fmmm$.

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 . Подібна явище спостерігалось і в зразках системи $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Подібно до ізоморфно-заміщених композицій на основі $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, у зразках систем $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) зі збільшенням вмісту замісника спостерігається зменшення середнього ступеню окиснення нікелю.

Згідно даним рентгенофазового аналізу, при даній кількості замісників знаходиться область гомогенності твердих розчинів $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). При значеннях $x > 0,75$ залежність середнього ступеню окиснення нікелю від x - змінює свій характер.

Зміну дефіциту іонів d (різниця між значенням 10 коефіцієнту при окисненні в ідеальному $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ від реального) підгратці оксигену в системі $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $0 \leq x \leq 2$ показано на рис.9. Як видно з графіків, в області ізоморфного заміщення композиції інтенсивно втрачають кисень, в результаті чого утворюється значна кількість вакансій. Ці вакансії суттєво впливають на електропровідність зразків та дифузійні властивості композицій.

На рис.10 наведено результати вимірювань електропровідності зразків системи

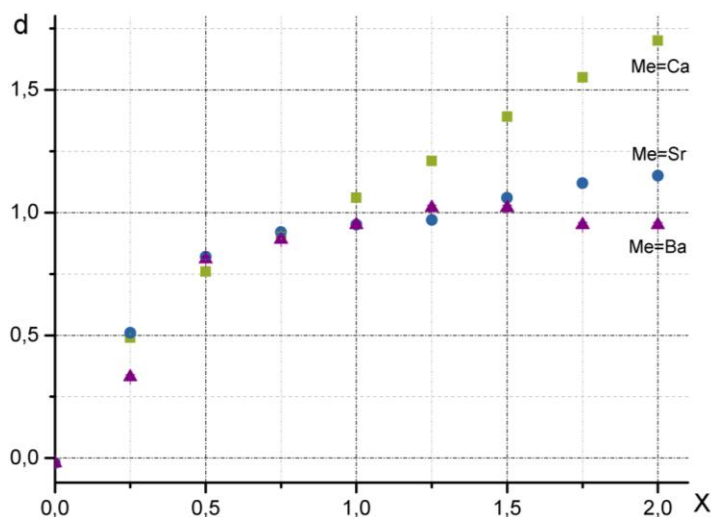


Рис. 9. Залежності дефіциту іонів у підгратці оксигену в системі $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $0 \leq x \leq 2$.

$\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ з $x = 0; 0,25$ і $0,5$ в діапазоні від кімнатної температури до температури кипіння рідкого азоту.

Зразки систем $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$) $0 \leq x \leq 2$ проявляють аналогічну поведінку залежності провідності.

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.

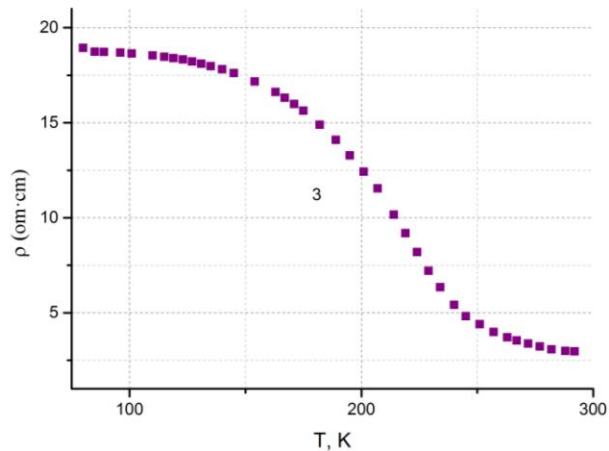
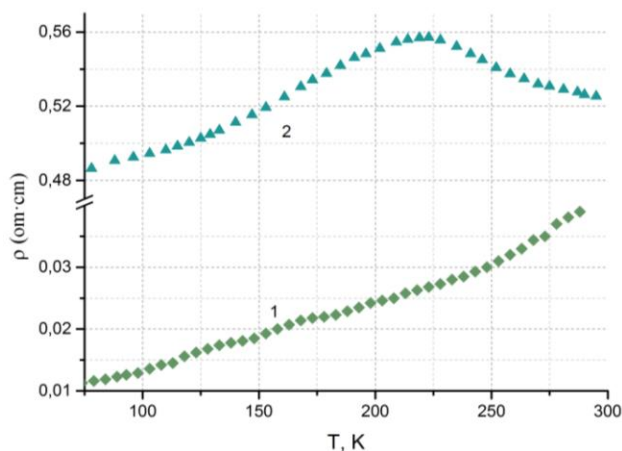


Рис. 10. Резистивні характеристики зразків системи $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$: а) 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0,25$; б) 3 - $x = 0,5$.

Ізоморфне заміщення в системах $(Pr, Nd)_{3-x}Me_xNi_2O_{7-\delta}$ і $(Pr, Nd)_{4-x}Me_xNi_3O_{10-\delta}$ ($Me = Ca, Sr, Ba$). З фаз Руддлсдена-Поппера $(Pr, Nd)_3Ni_2O_{7-\delta}$ і $(Pr, Nd)_4Ni_3O_{10-\delta}$ лише $Pr_3Ni_2O_{7-\delta}$ досить легко утворюється на повітрі, для всіх інших сполук необхідна киснева атмосфера при прожарюванні шихти.

Досліджено можливість ізоморфного заміщення в системах ФРП $(Pr, Nd)_{3-x}Me_xNi_2O_{7-\delta}$ і $(Pr, Nd)_{4-x}Me_xNi_3O_{10-\delta}$ ($Me = Ca, Sr, Ba$) з вмістом замісників $x = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$.

За даними рентгенофазового аналізу, в даних системах ізоморфно-заміщені оксиди не утворюються, за виключенням $Nd_{2,9}Ba_{0,1}Ni_2O_{7-\delta}$, який утворює орторомбічний ізоморфно-заміщений нікелат. Всі інші зразки складаються з K_2NiF_4 фази типу $Ln_{2-x}Me_xNiO_{4-\delta}$ і оксидів відповідних металів.

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 $LaBa_2M^1_2M^2_{5-x}Cu_xO_{15-\delta}$ ($M^1 = Ca, Sr; M^2 = Co, Ni$).

Рентгенофазові 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. Структура сполуки перовськітоподібна, в кисневій підрешітці близько 20% позицій вакантні. Подібно до структури відновлених кобальтатів лантану, необхідна кількість кисневих вакансій досягається заміщенням катіонів лантану на іони лужноземельних металів у додекаедричній підгратці та заміщенням іонів кобальту іонами міді в октаедричній підгратці.

Композиція складу $La_{0,2}Ba_{0,4}Ca_{0,4}CuO_{2,01}$ має подібну кубічну структуру з подвійною перовськітною коміркою. Зразки $La_{0,2}Ba_{0,4}Ca_{0,4}Cu_{0,4}Co_{0,6}O_{2,42}$ і $La_{0,2}Ba_{0,4}Sr_{0,4}CuO_{2,15}$ мають тетрагональну структуру.

Всі зразки $LaBa_2M^1_2M^2_{5-x}Cu_xO_{15-\delta}$ ($M^1 = Ca, Sr; M^2 = Co, Ni$) проявляють напівпровідниковий тип провідності, окрім $La_{0,2}Ba_{0,4}Sr_{0,4}Cu_{0,4}Co_{0,6}O_{2,34}$, який має характерну для металів залежність електричного опору від температури в області 300-88K. До температури 88K питомий опір зразку зменшується і має порядок 10^{-4} ом·см, а потім починає зростати. При збільшенні температури гістерезису електропровідності від температури практично не спостерігається.

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°C і 490-520°C, відбувається відщеплення легких компонентів – води і вуглекислого газу. В температурному інтервалі 885-895°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 $\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,05}$.

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 $\text{Sr}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{NiO}_{2,38}$, $\text{Sr}_{0,75}\text{Na}_{0,125}\text{K}_{0,125}\text{CoO}_{2,42}$ та ін.

4. Досліджено ізоморфне заміщення в системах $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ і $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$, де $\text{Me}=\text{Ca}$, Sr , 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 NiO . Тверді розчини в системах $(\text{Pr}, \text{Nd})_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ і $(\text{Pr}, \text{Nd})_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}$, Sr , Ba) (за виключенням $\text{Nd}_{2,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$) – не утворюються.

5. Отримані зразки ізоморфно-заміщених композицій загального складу $\text{LaBa}_2\text{M}^1_2\text{M}^2_{5-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\text{M}^1=\text{Ca}$, Sr ; $\text{M}^2=\text{Co}$, Ni). Показано, що нікель-вмісні зразки багатофазні, а кобальт вмісні утворюють перовськітоподібні складні оксиди.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті.

2. Неділько С.А. Фазовый состав в системе $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) / С.А.Неділько, В.А.Куличенко, А.Г. Дзязько // УХЖ.- 1996.- т. 62.- № 3.- с.7-10.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті.

3. 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. Дзязько // Вісник Київ. ун-ту, Київ, Хімія.- 1998.-Вип. 35.- с.36-38.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті.

4. Дзязько О. Фазоутворення та киснева стехіометрія в системі $\text{Pr} - \text{N} - \text{O}$ / О.Дзязько, В.Куличенко, С.Неділько, О.Зенькович // Вісник Львівського університету. Серія. Хім. 2004.-вип. 45.- С. 22-26.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті.

5. 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.Comp. - 2004. -V. 367.- P. 251-254.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті.

6. **Куліченко В.А.** Фазоутворення та киснева нестехіометрія в системі La-Sr-Ni-O / **Куліченко В.А.**, Неділько С.А., Дзязько О.Г., Зенькович О.Г. // Фіз. хім. твердого тіла.- 2006.- Т. 7.- № 3.- С.501-505.

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті.

7. 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

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті.

8. Недилько С.А. Кинетические параметры образования сложных оксидов на основе кобальтатов РЗЭ/ С.А.Недилько, А.Г.Дзязько, **В.А.Куличенко** //Тез. І-й межгосударственной конференции "Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников".- Харьков.- 1993.- т.2.- с.133.

9. 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, P.212.

10. 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.

11. **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.

12. 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 Міжнародна конференція. Львів.- 1997.- с.155.

13. 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.

14. **Kulichenko V.** Catalytic properties of $\text{Sr}_{1-x}(\text{Na},\text{K})_x\text{Co}(\text{Mn})\text{O}_3$ 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.

15. **Kulichenko V.A.** Catalytic properties of $\text{Sr}_{1-x}(\text{Na}, \text{K})_x\text{Co}(\text{Mn})\text{O}_3$ in reaction of methane oxidation/ **V.A.Kulichenko**, S.A. Nedilko // 13th International Conference on

Solid Compounds of Transition Elements. SCTE-2000. Stresa (Italy) 4-7 April 2000. P-C15.

16. 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.

17. 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 Centuries: Advantages and Challenges". Proceeding of conference. Ukraine. Kiev. 4-8 November.- 2002. v.2. -P 460-461.

18. 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.

19. Недилько С.А. Изоморфное замещение в системе $\text{La}-(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})-\text{Ni}-\text{O}$ / 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.

20. **Куліченко В.** Дослідження розкладу сумісноосадженої шихти і утворення нікелатів лантану / **В. Куліченко**, О. Дзязько, С. Недилько, І. Бикова // XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання, 26–29 травня 2013р.-С.Н15.

21. Dziazko A.G. Isomorphic 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.

22. Nedilko S. A study of nonstoichiometric oxides in the $\text{Ln}-\text{Ni}-\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) system / S. Nedilko, O.Dzyazko, **V. Kulichenko**, V. Chornovol // 8th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, June 1-4: book of the abst. – Toulouse (France), 2015. – P. 146.

23. **Kulichenko V.A.** Isomorphic substitution in the Ruddlesden-Popper phases $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / **V.A.Kulichenko**, A.G.Dziazko, S.A.Nedilko // XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds . Ukraine, Lviv, September 25-29.-P80.- 2016.

АНОТАЦІЯ

Куліченко В.А. Синтез і властивості складних оксидів на основі РЗЕ, лужноземельних металів та нікелю – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2016.

Дисертація присвячена питанням оптимізації методів синтезу складних оксидних композицій на основі нікелатів РЗЕ та лужноземельних металів, одержання на їх основі нових матеріалів з перспективними для прикладного використання властивостями. Досліджено утворення нестехіометричних подвійних оксидів у

системах La-Ni-O, Nd-Ni-O, Pr-Ni-O. Досліджені каталітичні властивості у нікелатах, кобальтатах і манганатах стронцію і барію, допованих іонами лужних металів у реакціях окиснення метану до етилену. Встановлено, що часткове заміщення іонів Sr^{2+} і Ba^{2+} на іони лужних металів Li^+ , Na^+ і K^+ призводить до підвищення селективності і активності каталізатору. 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 при невеликих кількостях замісника утворюються ізоморфно-заміщені композиції на основі відповідних ФРП.

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. Отримані зразки ізоморфно-заміщених композицій загального складу $\text{LaBa}_2\text{M}^1_2\text{M}^2_{5-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\text{M}^1 = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}^2 = \text{Co}, \text{Ni}$).

Ключові слова: *перовськітоподібні структури, золь-гель методи синтезу, метод сумісного осадження, каталіз, електропровідність, нестехіометрія.*

АННОТАЦИЯ.

Куличенко В.А. Синтез и свойства сложных оксидов на основе РЗЭ, щелочно-земельных металлов и никеля - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена вопросам оптимизации методов синтеза сложных оксидных композиций на основе никелатов РЗЭ и щелочно-земельных металлов и получению на их основе новых материалов с перспективными для прикладного использования свойствами, изучению процессов фазообразования и поиску закономерностей между составом, структурой и физико-химическими характеристиками этих сложных оксидов.

Исследованы условия соосаждения ионов металлов с нитратных растворов с помощью раствора K_2CO_3 . Показано, что лучшие результаты совместного осаждения достигаются при мольном соотношении суммы осаждаемых ионов и осадителя $n = 1,75$ и $\text{pH} = 10 - 11$.

Изучены процессы, происходящие при термической обработке карбонатной шихты. Установлено, что разложение воздушно-сухой шихты никелатов лантана происходит в несколько стадий, а именно: отщепление химически связанной воды в температурном интервале $150-170^\circ\text{C}$; разложение карбонатных группировок и отщепление углекислого газа в температурном интервале $490-520^\circ\text{C}$, перераспределение химических связей между лантаном, никелем и кислородом; кристаллизация никелатов при температурах $885-895^\circ\text{C}$.

Исследовано образование нестехиометрических двойных оксидов в системах La-Ni-O, Nd-Ni-O, Pr-Ni-O. Показано, что в системе Ln-Ni-O образуются нестехиометрические оксиды общего состава $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, 0 \leq x \leq 0,4$; $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, 0 \leq x \leq 0,2$). Впервые получено орторомбической ФРП $\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,05}$.

Изучены электрофизические свойства полученных никелатов. Показано, что электропроводность образцов зависит от содержания трехвалентного никеля.

Исследованы каталитические свойства в никелатах, кобальтатах и манганатах стронция и бария, допированных ионами щелочных металлов в реакциях частичного окисления метана к этилену. Показано, что ионы щелочных металлов лишь частично замещают стронций в образцах. При этом замещение ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} на ионы щелочных металлов Li^+ , Na^+ и K^+ приводит к значительному повышению селективности и активности катализатора. Предложены перспективные катализаторы на основе замещенных никелатов стронция для частичного окисления метана.

Изучено изоморфное замещение в системах $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Показано, что при небольших количествах заместителя образуются изоморфно-замещенные композиции на основе соответствующих ФРП. Изоморфно-замещенные композиции $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) имеют орторомбическую кристаллическую решетку, пространственная группа $Fmmm$. Твердые растворы на основе ромбического $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ состава $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ образуются в интервале замещений $0 \leq x \leq 0,8$. Системы $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ имеют область гомогенности $0,4 \leq x \leq 0$.

Область гомогенности твердых растворов $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) находится в интервале замещений $0 < x \leq 0,5$. Композиции кристаллизуются в ромбической сингонии, пространственная группа $Fmmm$. Установлено, что при увеличении содержания заместителя в образцах резко уменьшается содержание избыточного кислорода. Соответственно, электропроводность никелатов также уменьшается.

Твердые растворы в системах $(\text{Pr}, \text{Nd})_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_7$ и $(\text{Pr}, \text{Nd})_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (исключая $\text{Nd}_{2,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$) - не образуются.

Полученные образцы изоморфно-замещенных композиций общего состава $\text{LaBa}_2\text{M}^1_2\text{M}^2_{5-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\text{M}^1 = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}^2 = \text{Co}, \text{Ni}$). Показано, что образцы $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{2,34}$ проявляют аномалии электропроводности, которые можно объяснить проявлением ВТСП эффекта в данных композициях при низких температурах.

Ключевые слова: перовскитоподобные структуры, золь-гель метод синтеза, метод совместного осаждения, катализ, электропроводность, нестехиометрия.

ANNOTATION

Kulichenko V.A. Synthesis and properties of complex REE, alkaline earth metals and nickel oxides– Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Chemical Sciences in specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2016.

This thesis presents optimization of synthesis methods of complex oxide compositions based on nickelates of rare earth elements and alkaline earth metals, obtaining on their basis the new materials with advanced practical use properties. The formation of nonstoichiometric double oxides in systems La-Ni-O, Nd-Ni-O, Pr-Ni-O was explored. The research explored catalytic properties of nickelates, cobaltates, manganates of strontium and barium, doped by ions of alkaline metals in reactions of methane oxidation

to ethene. The studies revealed that partial substitution of ions Sr^{2+} and Ba^{2+} on alkaline metals Li^+ , Na^+ , K^+ lead to increase of selectivity and activity of the catalyst. Isomorphic substitution in systems $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd})_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd})_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ (where $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) was explored. It is showed that at a small quantity of substitutor in the lanthanum systems solid solutions based on corresponding orthorhombic RPP are formed. Solid solutions in the systems $(\text{Pr}, \text{Nd})_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $(\text{Pr}, \text{Nd})_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (with the exception of $\text{Nd}_{2,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$) – are not formed. Isomorphic substituted compositions $\text{LaBa}_2\text{M}^1_2\text{M}^2_{5-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\text{M}^1 = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}^2 = \text{Co}, \text{Ni}$) are obtained.

Key words: *perovskite-like structures, sol-gel methods of synthesis, co-precipitation method, catalysis, electrical conductivity, nonstoichiometry.*