

О. Г. Дрючко, Н. В. Бунякіна, О. В. Шефер, В. М. Галай, Р. В. Захарченко

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Полтава

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ І ХАРАКТЕРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ ШАРУВАТИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ І ПЕРЕХІДНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЯК ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ ДЛЯ ПРАКТИКИ ІННОВАЦІЙНИХ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ РІШЕНЬ

Анотація. Актуальність. Використання перовскітоподібних шаруватих оксидних фаз та їх попередників комплексних нітратів лантанодів відкриває інноваційний підхід для керованого синтезу високоактивних наноконструктивних перехідних і рідкісноземельних елементів. **Об'єкти дослідження:** Прекурсори – лужні координаційні нітрати рідкісноземельних елементів. Цільові системи – одношарові та шаруваті наноструктуровані оксидні високовпорядковані системи лантанодів і перехідних елементів (зокрема, покриття на основі високодисперсного діоксиду титану анатазної модифікації). **Мета статті:** Узагальнення відомостей про умови утворення, будову та властивості координаційних нітратів лантанодів та розроблення на їхній основі методології фізико-хімічного модифікування центрів окиснення дифузного шару наноструктурованих оксидних зразках покриттів. **Висновки.** Одержані дані (як первинна інформація) є основою для виявлення, ідентифікації, контролю фазового стану об'єктів перероблення у підготовчих стадіях, вибору критеріїв сумісності складових при формуванні одношарових і шаруватих наноструктурованих оксидних композиційних систем лантанодів і перехідних елементів широкого призначення, з каталітичною і фотокаталітичною активністю, покриття здатного самоочищатися з гідрофільними властивостями; розроблення різних комбінованих способів їх активації та встановлення технологічно-функціональних залежностей; керованого модифікування властивостей одержуваних цільових продуктів.

Ключові слова: лужні координаційні нітрати лантанодів; умови утворення; кристалічна будова сполук; характерні властивості; перетворення з фізичною активацією; оксидні високовпорядковані системи лантанодів і перехідних елементів.

Вступ

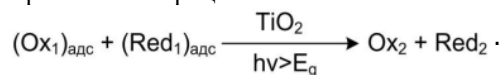
Нині продовжується пошук методів і комплексних технологій по створенню нових й удосконаленню існуючих регламентів одержання досконалих багатофункціональних оксидних матеріалів перехідних і рідкісноземельних елементів зі структурою дефектного перовскіта, граната із відтворюваними властивостями низькотемпературними методами «м'якої хімії» та з використанням нітратних прекурсорів. Вони мають складну будову і у науковому й технологічному відношенні становлять собою непрості об'єкти, що інтенсивно досліджуються [1, 2], в тому числі з участю авторів [3, 4]. Тому сучасне матеріалознавство, яке базується на їх основі, потребує регламентних рішень простих за конфігурацією, малостадійних, енергоефективних, таких, що характеризуються масштабністю, з можливістю відтворення продуктів із заданими однорідністю, стабільністю, комплексом наперед заданих характеристик.

Існує низка методик синтезу вказаних оксидних багатокомпонентних матеріалів [5, 6], заснованих на різних фізичних і хімічних принципах. Вибір використання методу залежить від хімічної природи отримуваних сполук, розміру і морфологічних особливостей частинок продуктів синтезу, умов і способу формування останніх; матеріалу і стану

поверхні, форми зразків, на які наноситься покриття; можливостей наявного технічного оснащення тощо. Ці методи використовують як незалежно один від одного, так і в комбінації.

Останнім часом діоксид титану привертає особливу увагу у зв'язку з новими унікальними перспективами його застосування у формі наноструктурованих матеріалів і наноконструктивних контрольованих морфологічними, фізико-хімічними та оптичними властивостями. TiO_2 , який володіє високою хімічною і термічною стабільністю, а також домішковими рівнями в електронній структурі матеріалу, створюваними за рахунок заданого типу легування, є унікальним для побудови на його основі нових ефективних функціональних матеріалів, що застосовуються у фотокаталізі і фотовольтаїці, сенсоріці, каталізі, для рідинної хроматографії та інших сферах.

Суть фотокаталітичних властивостей TiO_2 полягає в тому, що в об'ємі напівпровідникової частинки під впливом електромагнітного випромінювання генеруються електрон – діркові пари, які при виході на поверхню частинки TiO_2 вступають в окислювально-відновні реакції з адсорбованими молекулами. Для діоксиду титану характерний такий процес:



У ході перетворень частина електронів і дірок може здійснити рекомбінацію у масі або на поверхні TiO_2 . Для ефективного перебігу фотокаталітичних процесів необхідно, щоб окислювально-відновлювальні реакції за участю пари електрон-дірка були ефективнішими, ніж процеси рекомбінації.

Добре відомі переваги використання такого фотокаталітичного способу очищення:

1) можливість окислити практично будь-які органічні речовини і також ряд неорганічних, таких як CO , H_2S , HCN , NH_3 , NO_x та ін.;

2) метод працює при кімнатній температурі і атмосферному тиску;

3) можна окислювати навіть невеликі концентрації забруднювачів, очищення від яких іншими методами є економічно не вигідним;

4) для реалізації методу фотокаталітичного очищення не потрібні додаткові реагенти, тому що окислювачем є кисень повітря.

При створенні й тепловому обробленні матеріалів на основі діоксиду титану потрібно враховувати можливість виникнення поверхневих і об'ємних дефектів кристалічної решітки TiO_2 (в наслідок існування різноманітності фаз в інтервалі співвідношень $\text{O} / \text{Ti} < 2$ на фазовій діаграмі системи $\text{Ti}-\text{O}$ [7]) та виявлення їх значного впливу на фотохімічні властивості і фотоіндуковану гідрофільну здатність продуктів синтезу [8].

Наявні відомості щодо стану й можливих напрямів удосконалення технологій створення таких матеріалів, чинні вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [1–8], прояв високої активності малозакристалізованими частками структурних компонентів, сформованими термолізом розчинника [9], нові відомості щодо реакційної здатності й перетворення шаруватих перовскітоподібних оксидів, стабілізації фотокаталітично- і сенсорно-активної кристалічної модифікації анатаза за рахунок іонів NO_3^- [10], допірування Ln_2O_3 [11] при одержанні TiO_2 із розчинів [12] ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою. Сьогодні з'ясовуються способи управління технічними параметрами цільових продуктів через вибір складу, умов синтезу та способу оброблення.

Одним із найбільш перспективних класів складних оксидних матеріалів рідкісноземельних елементів і титану є наноструктуровані шаруваті перовскітоподібні сполуки і тверді розчини на їхній основі. Залежно від складу і структури, вони мають широкий спектр фізико-хімічних властивостей. Представлені в даній роботі перовскітоподібні шаруваті титанати належать гомологічному ряду $(\text{Me}, \text{Ln})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, де $\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$, $\text{Me} - \text{Li} - \text{Cs}$, n – число наночарів перовскіта (фаз Руддлессен-Поппера; з товщиною одного шару приблизно 0,5 нм). Відповідно, MeLnTiO_4 у своїй структурі містить один наночар перовскіту, $\text{Me}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ – три. Перовскітоподібні наночаруваті титанати були одержані і досліджені авторами робіт [13, 14].

Шарувата структура, що складається з пластинчастих частинок, зберігається продуктом при витримуванні у вологому повітрі і підтверджена методом скануючої електронної мікроскопії [15]. Виявлена стабільність систем рекомендує їх як перспективні фотокаталізатори в умовах близьких до їх використання та є важливою для інших інноваційних сфер їх застосувань.

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

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

Для шаруватих перовскітоподібних сполук до таких процесів сучасні дослідники відносять, зокрема, іонний обмін [16], інтеркаляцію і деінтеркаляцію [15], різні процеси заміщення й конденсації [17], процеси розщеплення [18] і взаємні перетворення однієї структури на іншу [19] (наприклад, перехід із фаз Руддлессен-Поппера у фази Діона-Якобсона; перехід у межах одного типу фаз зі збільшенням або зменшенням числа шарів).

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

Мета і завдання дослідження

Мета дослідження: провести дослідження кооперативних процесів взаємодії між структурними компонентами у системах нітратних попередників представників РЗЕ і елементів ІА підгрупи періодичної системи в умовах аналогічних

до регламентних при створенні багатофункціональних оксидних матеріалів різного призначення з використанням фотокаталітично активного TiO_2 з метою формування достовірних уявлень і одержання об'єктивних знань про особливості перетворень і сукупну поведінку складових елементів у підготовчих стадіях перероблення технологічних об'єктів з тепловою активацією (25-1000 °C), необхідних для удосконалення й розроблення методологій і регламентів сучасних технологій їх виготовлення.

Для досягнення поставленої мети у роботі поетапно вирішувалися наступні завдання:

1) вивчення механізмів перетворень у системах координаційних нітратних прекурсорів РЗЕ і лужних металів у ході формування поліфункціональних фотокаталітично активних шаруватих оксидних матеріалів;

2) розроблення методології і виготовлення зразків фотокаталізаторів на основі TiO_2 анатазної модифікації і композиційних зі структурою тришарового титанату $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ з їх двостадійним нанесенням і формуванням на структурованих металевих носіях;

3) вивчення кінетичних закономірностей реакцій тестового фотокаталітичного окислення парів органічних речовин (на прикладі етанолу) в статичному реакторі;

4) встановлення технологічно-функціональних залежностей; керованого модифікування властивостей одержуваних цільових продуктів.

Методологія експерименту

Для оцінки можливості керування процесами багатадійного формування складно-оксидних композицій з поліфункціональними властивостями й обґрунтування механізмів фазоутворення як модельні із використанням комплексу фізико-хімічних методів вивчені водно-сольові системи нітратів $\text{MeNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, ($\text{Me} - \text{Li, Na, K, Rb, Cs; Ln} - \text{La-Lu}$) при 25-100 °C. Вибір складу об'єктів дослідження, температурні перерізи зумовлені рядом чинників.

По-перше, серед елементів рідкісноземельного ряду вищу комплексоутворюючу здатність виявляють представники церієвої підгрупи; серед них найбільші зміни складу, структури, властивостей їх сполук – елементи його середини, Pr і Nd. Вибрані компоненти систем задають технічні характеристики цільового продукту чи є модифікаторами його властивостей. А наявність великої кількості для використання потенціальних електронних аналогів (представників природних рядів рідкісноземельних, лужних елементів) зумовлює значну варіативність і широту діапазону модифікування їх характеристик. Температурні перерізи обумовлені областями існування кристалогідратних форм вихідних компонентів.

По-друге, за результатами досліджень авторів [15] трьох шарові калієві титанати $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} - \text{La, Nd}$) вищевказаних складових елементів, одержані за керамічною технологією, у

суспензійному вигляді у водно-спиртових розчинах під дією УФ випромінювання виявляють найвищу серед відомих видів шаруватих фаз фото каталітичну активність по розкладанню H_2O і виділенню водню. Цей факт пов'язують з особливостями морфології їх частинок і здатністю оборотно інтеркалювати молекули води в міжшаровий простір, що може призводити як до збільшення ефективної питомої поверхні фотокаталізатора, так і сприяти просторовому розподілу центрів окиснення-відновлення.

Для з'ясування характеру хімічної взаємодії і фазових рівноваг у водно-сольових системах досліджуваних нітратів (прекурсорів багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів) у повних концентраційних співвідношеннях в температурному діапазоні існування розчинів використаний метод добавок, описаний в [20, 21] і заснований на дослідженні розчинності як однієї з властивостей найбільш „чутливих“ до виявлення фазових перетворень у системах, що є одночасно параметром їхнього стану, і до того ж простими доступними нині експериментальними методами. Метод дозволяє знайти межі саморозвитку, до яких прямує у конкретних умовах в рівноважному стані ізольована система заданого складу.

Рівновага фаз досягалася протягом 2-3 діб. У якості вихідних солей використовували гідратовані і безводні нітрати вказаних елементів марки „ч.д.а.“.

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз, „залишків“ проводили на вміст Ln^{3+} й азоту. Вміст Ln^{3+} визначали трилонометрично у присутності ксиленолового помаранчевого у якості індикатора (ацетатний буферний розчин, $\text{pH} = 5-6$), азоту – методом відгонки [22]; іонів Me^+ – розрахунком по різниці, виходячи із загального вмісту нітратів і частково по сухому залишку.

Одержані дані для окремих іонів перераховувались на сольовий вміст і згідно принципу відповідності наносились на діаграми розчинності.

Графічне відображення складу твердих фаз, що утворюються у системі, проводили за Скрейнемакерсом [20, 21], підтвердження їх індивідуальності і охарактеризування – хімічним, кристалооптичним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, термографічним, іншими методами.

На етапі дослідження фотокаталітичного окислення парів органічних субстратів для формування зразків композиційних фотокаталізаторів був використаний Titanium Oxide Micro Powder (TiO_2 , Anatase, 1500 nm, 99,9 %) US Research Nanomaterials, Inc.

Для вивчення впливу сформованих зразків-фотокаталізаторів на кінетику утворення газоподібних інтермедіатів проведено дослідження фотокаталітичного окислення парів органічних речовин (на прикладі етанолу) статичним методом у розробленій герметизованій камері-контейнері, обладнаній змінними навісним тримачем зразків

досліджуваних об'єктів, внутрішнім випарним дозатором і зовнішнім реактором для малих і залпових доз-ін'єкцій субстратів, вентилятором – перемішувачем внутрішнього газового середовища, додатковим внутрішнім нагрівником, датчиком вимірювання концентрації CO_2 , навісними досліджуваними «пасивними» пластинами-адсорберами, системою освітлення.

Для вимірювання концентрації CO_2 в досліджуваному середовищі використаний портативний багатофункціональний електронний газоаналізатор AZ 7755 (AZ Instrument Corp., Тайвань), що дозволяє одночасне вимірювання температури, відносної вологості та має можливість приєднання до зовнішнього інтерфейсу.

У роботі в якості освітлювачів використані: люмінесцентна лампа низького тиску потужністю 8 Вт і бактерицидна лампа тієї ж потужності з довжиною хвилі 254 нм.

Результати дослідження та їх обговорення

Узагальнені і важливі для практичного використання відомості про лужні координаційні нітрати рідкісноземельних елементів – прекурсори перспективних сучасних багатофункціональних матеріалів – щодо умов їх утворення й існування, природи хімічного зв'язку, складу, будови, типу координації ліганд, існування ізотипних рядів по стехіометрії складу, структурі, виявляємим властивостям систематизовані авторами в [23, 24] й у найбільш наочній формі наведені в табл. 1–4. Вибір такої форми представлення даних найбільш

інформативний і корисний під час розроблення інноваційних проектів дозволяє прогнозувати причинно-наслідкові фундаментальні закономірності поведінки структурних компонентів в аналогічних виробничих процесах, правильно вибирати режими, стабільність, способи формування й одержання цільових продуктів з відтворюваними структуро-чутливими характеристиками.

У потрійних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів, які є невід'ємними компонентами більш складних багатокомпонентних систем, обмінні перетворення починаються з моменту розчинення складових у воді. З'ясовано, що Ln^{3+} церієвої підгрупи в досліджуваних умовах є активними комплексоутворювачами, утворюють аніонні координаційні сполуки з Me^+ усіх лужних металів, а їх стійкість і комплекс притаманних властивостей виявляються сильнодіючими технологічними факторами, що суттєво впливають на характер перетворень в системах як на проміжних стадіях, так і на результати процесів в цілому.

Одержані відомості дозволяють моделювати поведінку структурних компонентів на підготовчих стадіях формування сучасних поліфункціональних фотокаталітичноактивних матеріалів за інноваційними технологічними регламентами з використанням нітратних РЗЕ-вмісних прекурсорів.

Наявні виявлені тенденції фазоутворення в модельних досліджуваних системах є термодинамічно найбільш вірогідними межами перетворень в технологічних об'єктах в умовах формування й отримання цільових продуктів.

Таблиця 1 – Склад і температурний інтервал утворення координаційних нітратів РЗЕ й елементів ІА групи, виявлених у водно-солевих системах $\text{MeNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$

МРЗЕ	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Li	Li ₃ [Ln ₂ (NO ₃) ₉]·3H ₂ O кубіч.; P2 ₁ 3					евт.		евт. 25-100 °C								
	100 °C	100 °C	100 °C	65-100 °C		25-100 °C										
Na	Na ₂ [Ln(NO ₃) ₅]·H ₂ O моноклін.; P2 ₁ /a							евт. 25-100 °C								
	25-100 °C		50-100 °C													100 °C
K	K ₂ [Ln(NO ₃) ₅ (H ₂ O) ₂] ромбіч.; Fdd2							K[Tb(NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] приміт. ромбіч.; P2 ₁ cn 50-100 °C								
	25-50 °C															
	K ₃ [Ln ₂ (NO ₃) ₉]·H ₂ O кубіч.; P4 ₃ 32															
	100 °C		50-100 °C													
Rb	Rb ₂ [Ln(NO ₃) ₅ (H ₂ O) ₂] моноклін.; Cc		Rb ₅ [Ln ₂ (NO ₃) ₁₁]·H ₂ O моноклін.; C2/c					Rb[Ln(NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ·H ₂ O моноклін. ; P2 ₁ /n 25-50 °C								
	25-100 °C		25-50 °C													50-100 °C
	Rb ₃ [Ln ₂ (NO ₃) ₉] ·H ₂ O кубіч.; P4 ₃ 32															
	50-100 °C															
Cs	Cs ₂ [Ln(NO ₃) ₅ (H ₂ O) ₂] моноклін.; C2/c							Cs[Ln(NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ·H ₂ O моноклін. ; P2 ₁ /n 25-50 °C								
	25-50 °C		25-100 °C													
			Cs[Ln(NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₃] триклін.; P1													
			50 °C	50-65 °C												

А можливі реальні відхилення в подібних системах зумовлюються неоднорідністю реакційного середовища за складом, вмістом реагуючих компонентів, за умовами їх знаходження, скінченністю швидкості перетворень, дифузійними особливостями, теплоємністю, в'язкістю, природою перетворень на границях утворюваних гетеро фаз, використанням застосованих принципів і способів їх активації та іншими конкретними чинниками. А виявлені процеси комплексоутворення у водних розчинах нітратів сприяють гомогенізації систем структурних компонентів на молекулярному рівні при комплексному чи комбінованому переробленні.

Аналіз одержаних даних вказує на протікання в системах у найближчому оточенні Ln^{3+} -комплексоутворювача конкуруючих процесів заміщення молекул води на нітрат-іони. Ступінь повноти заміщення залежить від природи Ln^{3+} , присутніх Me^+ , властивостей електронно-донорних атомів кисню і просторової будови лігандів, концентрації аніонів, кількості розчинника. Виявлено значний вплив на ці процеси температурного фактору. Спостерігаються відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої і

ітрієвої підгруп, Y, а також серед РЗЕ у середині першої підгрупи. Одержані результати вказують на постадійність процесів комплексоутворення. Наявність певних значень температури початку виділення у тверду фазу комплексних сполук – на існування енергетичного бар'єру і необхідності деякої енергії активації для здійснення таких перетворень.

При утворенні нітратних комплексів у великій мірі виконуються вимоги симетрії і планарний малий розмірами ліганд NO_3^- є „зручним” для утворення високосиметричного оточення іона Ln^{3+} . Для лантанодів характерна схильність утворювати три типи координації NO_3^- -лігандів. Це веде до утворення, як ізольованих комплексів, так і їх полімеризацію у двоядерні, ланцюжки, каркаси.

Всі встановлені координаційні сполуки були синтезовані в монокристалічному вигляді і охарактеризовані комплексом фізико-хімічних методів. В таблиці 2 приведені рентгеноструктурні характеристики новоутворюваних фаз для можливості їх ідентифікації та виявлення в ході перероблення (ΔT – температурний діапазон знаходження).

Таблиця 2 – Вплив типу симетрії на можливість виникнення фізичних властивостей у кристалах координаційних нітратів рідкісноземельних елементів

Сполуки	Сингонія	Точкова група	Просторова група	Властивості	(ΔT , °C)	Характер розчинності
$\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} - \text{La} \div \text{Sm}$	кубіч.	23	$P2_13$		65-100	конгр.
$\text{Na}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} - \text{La} \div \text{Sm}$	монокл.	2/m	$P2_1/a$		50-100	інконгр.
$\text{M}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{M} - \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4^+ \text{Ln} - \text{La} \div \text{Sm}$	кубіч.	432	$P4_332$		50-100	конгр.
$\text{K}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{Ln} - \text{La} \div \text{Sm}$	ромбіч.	mm2	Fdd2		50	інконгр.
$\text{K}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{Ln} - \text{Y}, \text{Gd} \div \text{Lu}$	ромбіч.	mm2	$P2_1cn$		50-100	конгр.
$\text{Rb}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{Ln} - \text{La}, \text{Ce}$	монокл.	m	Cc		25-100	інконгр.
$\text{Rb}_5[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} - \text{Pr} \div \text{Sm}$	монокл.	2/m	C2/c		25-50	інконгр.
$\text{Rb}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} - \text{Y}, \text{Gd} \div \text{Lu}$	монокл.	2/m	$P2_1/n$		25-50	конгр.
$\text{Cs}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{Ln} - \text{Ce} \div \text{Nd}$	монокл.	2/m	C2/c		25-100	інконгр.
$\text{Cs}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ $\text{Ln} - \text{Pr} \div \text{Sm}$	трикл.	$\bar{1}$	$P\bar{1}$		50-60	інконгр.
$\text{Cs}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} - \text{Y}, \text{Gd} \div \text{Lu}$	монокл.	2/m	$P2_1/n$		25-50	конгр.

Авторами роботи проведено кристалохімічний аналіз сполук лужних рідкісноземельних нітратів, який базується на результатах власних досліджень [23], так і на літературних даних [25]. Особливу увагу звернено на будову координаційних поліедрів Ln, яка багато в чому визначає основні властивості відповідних сполук.

Аналізуючи форму, симетрію й інші властивості поліедрів, ми отримуємо можливість

наблизитися до розуміння індивідуальних особливостей РЗЕ.

При узагальненні структурних даних лужних координаційних нітратів РЗЕ звертає на себе увагу надзвичайно обмежений асортимент координаційних поліедрів для таких високих КЧ = 12. У випадках, коли вода не входить до складу координаційної сфери атома Ln, поліедри побудовані абсолютно однаково.

Їх еквівалентність полягає в тому, що укорочені ребра О–О (загальні з NO_3^- –лігандами) займають одні й ті самі положення. Виняток становлять по одному з 2 незалежних поліедрів Ln у двох ізоструктурних сполуках $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}$). Якщо ж координаційне насичення відбувається за участю молекул води, форма 12-вершинників дещо змінюється. Топологічно це все той же ікосаедр. Однак розподіл вкорочених ребер у цьому випадку інший. Аналіз розглянутих нами Ln -поліедрів дає підставу відзначити тенденцію РЗЕ в даному класі сполук до організації симетричного координаційного оточення.

Приведені нижче дані з термографічного вивчення лужних координаційних нітратів рідкісноземельних елементів (табл. 3) з'ясовують характер і закономірності теплових перетворень цих сполук в

температурному діапазоні 25–1000 °С, встановлюють їхню термостійкість, інтервали існування, стадійність процесів, фазоутворення в залежності від складу, вмісту, природи складових компонентів, способу упаковки координаційних поліедрів у просторову побудову, умов і способу оброблення тощо.

Це дає можливість прогнозувати поведінку застосованих потенціальних попередників в реальних технологічних системах в аналогічних умовах. Для порівняння й аналізу там же приводяться відомості про малі стабільність і термостійкість калієвих координаційних нітратів $\text{Y}, \text{Gd} - \text{Lu}$ складу $\text{K}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, що обумовлює обмеження в застосуванні такого виду прекурсорів у технологічних перетвореннях з метою модифікування властивостей цільових продуктів.

Таблиця 3 – Характерні властивості представників ізоструктурних груп координаційних нітратів РЗЕ, ітрію

Сполуки; сингонія, просторова група кристалів	Представ- ники	Дегідра- ція	Плавлення у кристалізаційній воді	Поліморфні переходи	Плавлення безводної форми	Примітка
$\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кубіч.; P_{213}	$\text{La}-\text{Sm}$	65 183 216	183	–	274	Температурні дані для координаційної сполуки Nd
$\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклін.; $\text{P}_{21/a}$	$\text{La}-\text{Sm}$	81 148 236	–	271	328	Температурні дані для координаційної сполуки Nd
$\text{K}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ромбіч.; $\text{Fdd}2$	$\text{La}-\text{Sm}$	95 111	95	219	314	Температурні дані для координаційної сполуки Nd
$\text{K}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ кубіч.; P_{432}	$\text{La}-\text{Sm}$	126	–	–	347	Температурні дані для координаційної сполуки Nd
$\text{K}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ приміт. ромбіч.; $\text{P}_{21\text{cn}}$	$\text{Y},$ $\text{Gd}-\text{Lu}$	138 172	138	–	–	Температурні дані для координаційної сполуки Gd
$\text{Rb}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ моноклін.; Cc	La, Ce	93 144	93	–	327	Температурні дані для координаційної сполуки La
$\text{Rb}_5[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклін.; $\text{C}2/\text{c}$	$\text{Pr}-\text{Sm}$	172	172	–	–	Температурні дані для координаційної сполуки Nd
$\text{Rb}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ кубіч.; P_{432}	$\text{La}-\text{Sm}$	136	–	–	302	Температурні дані для координаційної сполуки Nd
$\text{Rb}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклін.; $\text{P}_{21/\text{n}}$	$\text{Y},$ $\text{Gd}-\text{Lu}$	98 165 231	98	–	–	Температурні дані для координаційної сполуки Yb
$\text{Cs}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ моноклін.; $12/a$	La	99 148	148	–	263	Температурні дані для координаційної сполуки La
$\text{Cs}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ моноклін.; $\text{C}2/\text{c}$	$\text{Ce}-\text{Nd}$	122 156	156	–	235	Температурні дані для координаційної сполуки Nd
$\text{Cs}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ триклін.; $\text{P}\bar{1}$	$\text{Pr}-\text{Sm}$	62 90 162	162	–	355	Температурні дані для координаційної сполуки Nd
$\text{Cs}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклін.; $\text{P}_{21/\text{n}}$	$\text{Y},$ $\text{Gd}-\text{Lu}$	155 175 252	155	–	–	Температурні дані для координаційної сполуки Yb

Встановлено, що координаційні числа Ln^{3+} церієвої підгрупи – 12, виявлені у низькотемпературних асоційованих формах, зберігаються незмінними аж до утворення стійких високотемпературних багатокомпонентних оксидних фаз MeLnO_2 , $\text{Me}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Це вказує на доцільність використання лужних координаційних нітратних РЗЕ-вмісних прекурсорів у подібних технологічних інноваційних рішеннях. Логічним практичним застосуванням й апробацією

одержаного комплексу емпіричних знань про сумісну поведінку і властивості складових компонентів в досліджуваних системах було розроблення одного із можливих способів нанесення і формування композиційних фотокаталітично активних покриттів на структуровані металеві носії (для мінімізації внеску адсорбційної складової у загальний ефект комплексного перетворення) із дисперсій субмікронних розмірів анатазнаї фази TiO_2 і

подібних частинок з модифікованими властивостями їхнього поверхневого шару та послідовного проведення їхнього порівняльного тестового випробування на активність у процесах фотодеструкції парів органічних речовин (на прикладі етанолу) у повітряному середовищі під впливом УФ опромінення. Модифікування активності центрів окислення об'єктів здійснювали двох стадійним термообробленням зразків з роздільним етапуванням процесів: нанесенням і фіксуванням покриттів на основу із водно-суспензійних систем TiO_2 і розчинних нітратних прекурсорів Ln та лужних металів, взятих у заданих співвідношеннях; формуванням дифузійних потоків на міжфазних границях складових гетерогенних композиційних систем та регулюванням складу й умов перероблення розплавів нітратних прекурсорів (з метою створення сприятливих умов для асоціації титанатів з шаруватою структурою $\text{Me}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$). Такі композиційні системи являються кристалізаційно-конденсованими структурами твердіння.

(Вимоги до структурованих функціонально активних подібних покриттів, процедури їх підготовки та характеристики обговорюються в декількох оглядових статтях [26, 27]).

На підготовчих стадіях термооброблення вихідних водно-суспензійних систем із заправкою компонентного складу розчинних нітратних попередників у співвідношенні, що відповідає утворенню тришарового перовскітоподібного титанату $\text{Me}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$, Me – Li, Na, K; Ln – La-Nd) відбувається видалення розчинника із пересиченого дисперсійного середовища, і згідно з вивченою політермічною діаграмою розчинності [1, 2] (перетворення в області концентраційної конгруентності) поступове виділення зародків кристалів лужних координаційних нітратів Ln. Подальше нагрівання

цих проміжних новоутворених фаз веде до їх плавлення і послідовного розкладання з виділенням оксидів азоту і кисню.

В [7] встановлено, що перехід субмікронного порошку діоксиду титану з анатаза в рутил відбувається при 750-850 °C, а роль первинних елементів структури в таких дисперсних об'єктах грають частки порошку.

TiO_2 (анатаз) у досліджуваній багатокомпонентній гетерогенній системі веде себе хімічно індиферентно по відношенню до складових структурних компонентів до моменту зародження у продуктах термолізу розплаву нітратних координаційних прекурсорів слабо закристалізованих хімічно активних частинок подвійних оксидів MeLnO_2 ($\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3$) [4]. При збільшенні енергії активації системи ($t > 520$ °C) і, відповідно, енергії теплового руху структурних елементів виникає можливість їх зближення на більш короткі відстані, проявляється зміцнення координаційного хімічного зв'язку між складовими катіонами відповідних металів і атомами кисневих аніонів з утворенням перовскітоподібних, в тій чи іншій мірі, катіоновпорядкованих тришарових оксидних структур $\text{Me}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ з набором притаманних їм властивостей.

В роботі дослідження фотокаталітичної активності синтезованих матеріалів проводили на прикладі тестової реакції окислення парів етанолу в статичному реакторі. Процес відбувається з утворенням в газовій фазі проміжного продукту - ацетальдегіду, який в кінцевому рахунку повністю окислюється до CO_2 . Для сформованих композиційних фотокаталізаторів спостерігалось збільшення швидкості окислення субстрату в порівнянні з чистим TiO_2 (рис. 2, табл. 4). В результаті це призводило до зменшення часу видалення субстрату і інтермедіату з газової фази та зниження максимальної концентрації ацетальдегіду в останній.

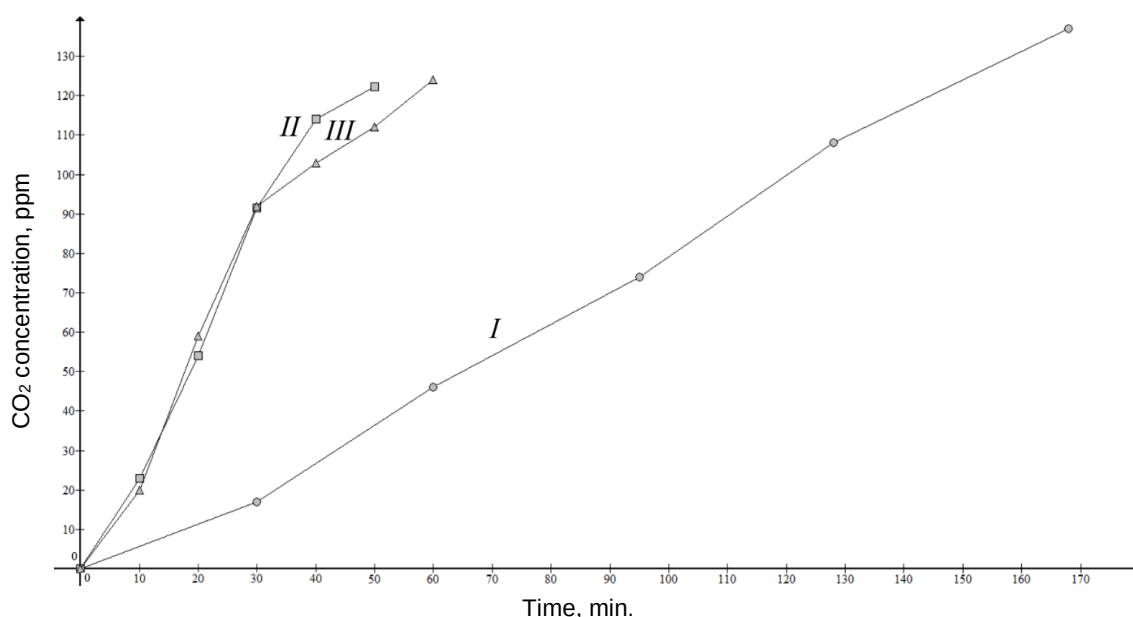


Рис. 1. Кінетика процесів окислення парів етанолу при ультрафіолетовому опроміненні фотокаталізаторів діоксиду титану (анатаз) (I) і композицій (II, III), модифікованих структурою шаруватих перовскітоподібних оксидів $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_4$

Таблиця 4 – Оцінювання умовної активності зразків фотокаталізаторів

Катіоновпорядкований тришаровий $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	TiO_2 (модифікація анатазу)
$S=218 \text{ см}^2$	$S=395 \text{ см}^2$
$t = 18,8^\circ\text{C}$	$t = 19,0^\circ\text{C}$
$\tau_\Sigma = 40 \text{ хв.}$	$\tau_\Sigma = 128 \text{ хв.}$
$\Delta CO_2 = 114 \text{ ppm}$	$\Delta CO_2 = 108 \text{ ppm}$
$v_{\text{сер.}} = 2,85 \text{ ppm / хв.}$	$v_{\text{сер.}} = 0,84 \text{ ppm / хв.}$
$v_{\text{сер. акт.}} = 13,1 \cdot 10^{-3} \text{ ppm / см}^2 \cdot \text{хв.}$	$v_{\text{сер. акт.}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ ppm / см}^2 \cdot \text{хв.}$

Примітка: I зразок – на основі TiO_2 (анатаз) і II зразок – на основі композиції тришарового оксиду $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ у процесах розкладання етанолу (рис. 1, для ділянок з пропорційними трендами)

Швидкість окислення субстрату залежала від способу виготовлення покриття, природи застосованих модифікаторів властивостей, послідовності стадій і режимів оброблення, сумісності покриття і матеріала основи та характеру його підготовки, застосованого компонентного складу і вмісту просочувальних систем, способу введення в реактор оброблюваних субстратів.

Для можливості порівняння активності розроблених фотокаталізаторів наважки маси TiO_2 у вихідних заправках водно-суспензійних систем зразків з чистим діоксидом титану і зразків з застосованими модифікованими композиціями брали однакові.

Катіоновпорядковані тришарові композиційні матеріали $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ за відповідних умов можуть виступати альтернативами TiO_2 анатазної модифікації, умовний питомий показник активності яких у 6,2 рази вищий у порівнянні з такою характеристикою діоксиду титану.

Одержані відомості дозволяють оптимізувати умови формування катіоновпорядкованих шаруватих титанатів; з'ясувати умови і виявити температурний діапазон застосування даного класу сполук. Отримані власні і літературні фізико-хімічні, термохімічні та структурні дані, а також результати їх інтерпретації є етапом розвитку експериментальної і теоретичної наукової бази даних про шаруваті сполуки і процеси з їх участю.

Досліджуваний клас шаруватих сполук є перспективною основою для створення функціональних матеріалів з унікальними властивостями, які визначаються двовимірним характером побудови міжшарового простору, спотворенням структури титан-кисневих октаедрів перовскітового шару і високою рухливістю катіонів лужних металів. Такі їх властивості можуть знайти

своє застосування в інноваційних областях науки, техніки, енергетики, електроніки, екології.

Висновки

1. Результати дослідження свідчать, що процеси одержання оксидних РЗЕ-вмісних конструкційних і функціональних матеріалів різного призначення із використанням нітратів елементів різної електронної структури хімічним змішуванням вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази послідовним чи сумісним осадженням з наступним термообробленням відбуваються стадійно, через утворення низки проміжних фаз. Дані про їхній склад, вміст і поведінку в кожному конкретному випадку потребують попередніх системних емпіричних знань в повних концентраційних співвідношеннях у заданому температурному інтервалі.

2. Виявлено відмінності в поведінці структурних компонентів у системах лантанодів церієвої й ітрієвої підгруп, в їхньому характері взаємодії, стадійності, особливостях і закономірностях перебігу.

3. Одержані нові дані становлять основу для:

– пошуку способів збільшення активності Ln-форм;

– з'ясування природи послідовних термічних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних багатокомпонентних системах різних агрегатних станів у ході їхнього термооброблення; умов утворення й існування, властивостей проміжних фаз; впливаючих факторів; можливих способів керування одержання цільового продукту;

– створення сучасних досконалих низькозатратних технологій формування функціональних матеріалів різного призначення із відтворюваними властивостями.

Конфлікт інтересів

Автори декларують, що не мають конфлікту інтересів стосовно даного дослідження, в тому числі фінансового, особистісного характеру, авторства чи іншого характеру, що міг би вплинути на дослідження та його результати, представлені в даній статті.

Фінансування

Дослідження проводилося без фінансової підтримки.

Доступність даних

Рукопис не має пов'язаних даних.

Використання засобів штучного інтелекту

Автори підтверджують, що не використовували технології штучного інтелекту при створенні представленої роботи.

REFERENCE

1. Vandana, Ya., Sachin, P., and Sitharaman, U. (2025), "Dion–Jacobson ($n = 2$) Layered Perovskites ($A'SmTa_2O_7$; $A' = Rb, Cs$) As Potential Ferroelectric Materials", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 129, no. 11, pp. 5666–5673, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c08181>

2. Sachin P., and Sitharaman U. (2024), "Realization of new $n = 3$ and $n = 4$ Dion-Jacobson layered perovskite series with interlayer K^+ ions and perovskite blocks stabilized by Pr^{3+} ions", *Ceramics International*, vol. 50, no. 17, pp. 31540–31547, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.461>
3. Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В. та др. Фізико-хімічне охарактеризування координаційних нітратів РЗЕ і лужних металів – прекурсорів оксидних поліфункціональних матеріалів. *Вісник НТУ «ХПІ»*, 2018, № 39 (1315). С. 3–13, doi: <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2018.39.01>
4. Dryuchko, O., Storozhenko, D., Vigdorichik, A. et al. (2018), "Features of transformations in REE-containing systems of nitrate precursors in preparatory processes of formation of multifunctional oxide materials", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 72(1), pp. 199–214, doi: <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542066>
5. Dryuchko, O.G., Soloviev, V.V., Bunyakina, N.V. et al. (2024), "Formation of multifunctional perovskite-like layered oxide materials using precursors based on coordinated nitrates of alkali and rare-earth metals", *Funct. Mater.*, vol. 31 (1), pp. 128–139, doi: <https://doi.org/10.15407/fm31.01.128>
6. Varma, A., Mukasyan, A.S., Rogachev, A.S. et al. (2016), "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials", *American Chemical Society. Chem. Rev.*, vol. 116, pp. 14493–14586, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
7. Murray, J. and Wriedt, H. (1987), "The O–Ti (oxygen-titanium) system", *Journal of Phase Equilibria*, vol. 8(2), pp. 148–165, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02873201>
8. Fujishima, A., Zhang, X. and Trykc, D.A. ("2008), TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena", *Surface Science Reports*, vol. 63(12), pp. 515–582, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
9. Dryuchko, O.G., Soloviev, V.V., Shefer, O.V. et al. (2026), "Cooperative transformations in REE-containing nitrate precursor systems during preliminary processes of perovskite-like oxide material property modification", *Funct. Mater.*, 2026, vol. 33(2), pp. 160–167, doi: <https://doi.org/10.15407/fm33.02.160>
10. Lagaly, G. (1986), "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds", *Solid State Ionics.*, vol. 22, no. 1, pp. 43–51, doi: [10.1016/0167-2738\(86\)90057-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90057-3)
11. Machida, M., Miyazaki, K., Matsushima, Sh. and Arai M, (2003), "Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates, $MLnTa_2O_7$ ($M = Cs, Rb, Na$, and H ; $Ln = La, Pr, Nd$, and Sm)", *J. Mater. Chem.*, vol. 13, pp. 1433–1437, doi: <https://doi.org/10.1039/b301938c>
12. Gopalakrishnan, J., Sivakumar, T., Ramesha, K. et al. (2000), "Transformations of Ruddlesden-Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions", *Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 6237–6241, doi: <https://doi.org/10.1021/ja9914644>
13. Schaak R. E., and Mallouk T.E. (2001), "KLnTiO₄ ($Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$): A New Series of Ruddlesden–Popper Phases Synthesized by Ion-Exchange of HLnTiO₄", *J. Solid State Chem.*, vol. 161(2), pp. 225–232, doi: <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9303>
14. Zhu, W. J., Feng, H.H., and Hor, P.H. (1996), "Synthesis and characterization of layered titanium oxides $NaRTiO_4$ ($R = La, Nd$ and Gd)", *Mater. Res., Bull.* 31(1), pp.107–111, doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(95\)00167-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(95)00167-0)
15. Cui, W, Guo, D, Liu, L, Hu, J, Rana, D, and Liang, Y. (2014), "Preparation of $ZnIn_2S_4/K_2La_2Ti_3O_{10}$ composites and their photocatalytic H₂ evolution from aqueous Na_2S/Na_2SO_3 under visible light irradiation", *Catal Commun.*, vol. 48, pp. 55–59, doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.01.026>
16. Kanji S., Masashi, M., Tomohiko, O. et al. (2024), "Designed functions of oxide/hydroxide nanosheets via elemental replacement/doping", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 53 (21), pp. 10523–10574, doi: <https://doi.org/10.1039/d4cs00339j>
17. Kato, M., Kajita, T., Hanakago, R. et al. (2006), "Search for new superconductors by the Li-intercalation into layered perovskites", *Phys. C Supercond.*, vol. 445, pp. 26–30, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2006.03.070>
18. Thangadurai, V., Subbanna, G.N., and Gopalakrishnan, J. (1998), " $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$): a novel series of defective Ruddlesden-Popper phases formed by topotactic dehydration of $HLnTiO_4$ ", *J. Chem. Commun.*, vol. 7, pp. 1299–1300, doi: <https://doi.org/10.1039/a802644k>
19. Ranmohotti, K.G.S., Josepha, E., Choi, J. et al. (2011), "Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties", *Adv. Mater.*, vol. 23(4), pp. 442–460, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201002274>
20. Pogliani, L., Ameta, S. C., and Haghi, A. K. (2020), *Chemistry and Industrial Techniques for Chemical Engineers*, Francis and Taylor, 388 p., doi: <https://doi.org/10.1201/9780429286674>
21. Руднева С.І., Сахненко М.Д., А.В. Дженюк. Гетерогенні рівноваги в хімічній технології. Харків: НТУ «ХПІ», 2020. 116 с. URL: <https://web.kpi.kharkov.ua/fchem/wp-content/uploads/sites/30/2022/09/Geterogenni-rivnovagi-SIR.pdf>
22. Thompson, L. (2014), *Fundamentals of analytical chemistry and quantitative chemical analysis*, Basi6 International, Irving, TX, U.S.A., available at: <https://www.abebooks.com/9781781543313/Fundamentals-Analytical-Chemistry-Quantitative-Chemical-1781543313/plp>
23. Dryuchko, O.G., Soloviev, V.V., Bunyakina, N.V. et al. (2025), "Some aspects of the production of multifunctional oxide REE-containing materials using nitrate systems", *Functional Materials*, vol. 32, no. 4, pp. 532–543, doi: <https://doi.org/10.15407/fm32.04.532>
24. Дрючко О.Г., Шефер О.В., Галай В.М., Боряк Б.Р., Захарченко Р.В. Модифікування характеристик фотокаталітично-активних функціональних вузлів адаптивних систем очищення повітря з використанням координаційних нітратів РЗЕ та лужних металів. *Системи управління, навігації та зв'язку*, 2022. № 3. С. 22–32, doi: <https://doi.org/10.26906/SUNZ.2022.3.022>
25. Eriksson, B., Larsson, L.O., Niinisto L. et al. (1980), "Crystal and molecular structure of potassium diaquapentanitratolanthanate (III), *Acta Chem. Scand.*, A 34, No. 8, pp. 567–572, doi: <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.34a-0567>
26. Meille, V. (2006), "Review on methods to deposit catalysts on structured sur-faces", *Appl. Catal.*, vol. 315, pp. 1–17, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.031>

27. Avila, P., Montes, M., and Miró E.E. (2005), "Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies", *Chem. Eng. J.*, vol. 109, pp. 11–36, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.02.025>

Received (Надійшла) 13.06.2026

Accepted for publication (Прийнята до друку) 26.08.2026

Publication date (Дата публікації) 25.09.2026

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ / ABOUT THE AUTHORS

Дрючко Олександр Григорович – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри автоматики, електроніки та телекомунікацій, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Полтава, Україна;
Oleksandr Dryuchko – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Automation, Electronics and Telecommunications, Yuriy Kondratyuk Poltava Polytechnic National University, Poltava, Ukraine;
e-mail – itm.dryuchko@nupp.edu.ua; ORCID Author ID: <https://orcid.org/0000-0002-2157-0526>;
Scopus Author ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6504199218>.

Бунякіна Наталія Володимирівна – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та фізики, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Полтава, Україна;
Natalia Bunyakina – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry and Physics, Yuriy Kondratyuk Poltava Polytechnic National University, Poltava, Ukraine;
e-mail – nning.bunyakina@nupp.edu.ua; ORCID Author ID: <https://orcid.org/0000-0003-4241-5127>;
Scopus Author ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6506551562>.

Шефер Олександр Віталійович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автоматики, електроніки та телекомунікацій, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Полтава, Україна;
Oleksandr Shefer – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Automation, Electronics and Telecommunications, Yuriy Kondratyuk Poltava Polytechnic National University, Poltava, Ukraine;
e-mail: itm.ovshefer@nupp.edu.ua; ORCID Author ID: <https://orcid.org/0000-0002-3415-349X>;
Scopus Author ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57210203269>.

Галай Василь Миколайович – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри автоматики, електроніки та телекомунікацій, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Полтава, Україна;
Vasyl Halai – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Automation, Electronics and Telecommunications, Yuriy Kondratyuk Poltava Polytechnic National University, Poltava, Ukraine;
e-mail – itm.galayvm@nupp.edu.ua; ORCID Author ID: <https://orcid.org/0000-0002-1205-7923>;
Scopus Author ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57221716022>.

Захарченко Руслан Володимирович – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри автоматики, електроніки та телекомунікацій, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Полтава, Україна;
Ruslan Zakharchenko – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Automation, Electronics and Telecommunications, Yuriy Kondratyuk Poltava Polytechnic National University, Poltava, Ukraine; e-mail – itm.rvzakharchenko@nupp.edu.ua; ORCID Author ID: <https://orcid.org/0000-0002-4651-0159>;
Scopus Author ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57221734157>.

Synthesis features and characteristic properties of perovskite-like layered oxide materials of rare-earth and transition elements as fundamental aspects for the practice of innovative photocatalytic solutions

О. Г. Дрючко, Н. В. Бунякіна, О. В. Шефер, В. М. Галай, Р. В. Захарченко

Abstract. Relevance. The use of perovskite-like layered oxide phases and their precursors of complex lanthanide nitrates opens an innovative approach for the controlled synthesis of highly active nanocomposites of transition and rare-earth elements. **Research objects:** Precursors - alkaline coordination nitrates of rare-earth elements. Target systems - single-layer and layered nanostructured oxide highly ordered systems of lanthanides and transition elements (in particular, coatings based on highly dispersed anatase titanium dioxide). **Purpose of the article:** Generalization of information on the conditions of formation, structure and properties of coordination lanthanide nitrates and development on their basis of a methodology for physicochemical modification of the oxidation centers of the diffuse layer of nanostructured TiO₂ oxide systems to increase the photocatalytic activity of the latter. **Research results.** Fundamental data on alkaline coordination nitrate precursors have been systematized – 1) the conditions of their existence, the nature of the chemical bond, the composition, the features of the coordination polyhedra Ln, the types of ligand coordination have been determined, the existence of isotype series in terms of the stoichiometry of the composition, structure, and the characteristic properties detected has been established; 2) a method of chemical modification of oxidation centers in the surface layer of anatase TiO₂ by heat treatment in contact with the products of thermolysis of melts of alkaline coordination nitrates of lanthanides has been proposed; 3) a high photocatalytic destruction of vapors of organic substrates (for example, ethanol) on the obtained modified coating samples has been experimentally revealed. **Conclusions.** The obtained data (as primary information) are the basis for the detection, identification, and control of the phase state of processing objects in the preparatory stages, the selection of criteria for the compatibility of components in the formation of single-layer and layered nanostructured oxide composite systems of lanthanides and transition elements of wide application, with catalytic and photocatalytic activity, a coating capable of self-cleaning with hydrophilic properties; the development of various combined methods of their activation and the establishment of technological and functional dependencies; controlled modification of the properties of the resulting target products.

Keywords: alkaline coordination nitrates of lanthanides; conditions of formation; crystal structure of compounds; characteristic properties; transformations with physical activation; highly ordered oxide systems of lanthanides and transition elements.