

УДК 541.49+546.(657+654+742+732):543.442.2

*Л.І. Слюсарчук, Л.І. Железнова, О.О. Роговцов, С.В. Кулешов, О.К. Трунова, Т.В. Павленко***СИНТЕЗ КОБАЛЬТАТІВ І НІКЕЛАТІВ ЛАНТАНУ (НЕОДИМУ) З ІНДИВІДУАЛЬНИХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНИХ ПРЕКУРСОРІВ****Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ, Україна**

Метою даної роботи був пошук нових молекулярних прекурсорів, здатних генерувати складнооксидні матеріали при «м'якому» термолізі. Синтезовано нові гетерометалічні ацетилацетонатні комплекси $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot n\text{D}$ ($\text{Ln}(\text{III})=\text{La}, \text{Nd}$; $\text{M}(\text{II})=\text{Co}, \text{Ni}$; AA – ацетилацетон, $\text{D} = \text{H}_2\text{O}, \alpha\alpha'$ -дипіридил) як прекурсор для одержання оксидних гетерометалічних структур. здійснено оцінювання їх термічної стійкості. При розробці методики термолізу гетерометалічних комплексів проведено експерименти зі зміною умов термолізу: варіювання швидкості нагріву (від $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ до $20^\circ\text{C}/\text{хв}$), кінцевої температури нагрівання (до 600°C і до 800°C) і часу витримання при кінцевій температурі (від 1 год до 5 год). Встановлено, що при одержанні кобальтатів і нікелатів лантану (неодиму) використання термолізу біядерних β -дикетонатів дозволяє значно знизити температуру (з 1000 до 800°C) і час термооброблення (з 12 до 1–3 год) у порівнянні з методами твердофазного синтезу. Показано можливість одержання порошків кобальтатів і нікелатів лантану (неодиму) з біметалічних ацетилацетонатних прекурсорів $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy. Контроль складу одержаних оксидних порошків після термообробки здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу. Дослідження фазових перетворень при термолізі гетерокомплексів і суміші відповідних монометалічних комплексів показало утворення складних оксидів LnCoO_3 , Ln_2NiO_4 , однак у випадку використання гетерокомплексів їх чистота вища. Проведено дослідження по осадженню складнооксидних структур $\text{Ln}_x\text{M}_y\text{O}_n$ на гранулах оксиду алюмінію з гетерокомплексів $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot n\text{D}$.

Ключові слова: гетерометалічні ацетилацетонати, лантан, неодим, кобальт, нікель, термоліз, рентгенофазовий аналіз, складні оксиди.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-140-147

Вступ

Інтерес до оксидних матеріалів і складнооксидних систем пов'язаний з унікальним набором їх фізико-хімічних властивостей, широким розповсюдженням в природі і відносною дешевизною одержання. При одночасному поєднанні двох або декількох оксидів виникає низка нових структурних типів, які можуть відрізнятися від структури простих оксидів, що приводить до появи нових властивостей. Існує багато методів отримання оксидів металів, які володіють спектром переваг і недоліків, причому останні найбільш різко проявляються при переході від простих оксидів до складних. Одержання складних оксидів, що характеризуються хімічною та фазовою однорідністю, є досить складним завданням. В першу чергу, це пов'я-

зано з тим, що складнооксидні речовини і матеріали зазвичай являють собою багатокомпонентні системи, для яких характерна наявність різних структурних дефектів, що істотно залежать від складу вихідних оксидів, тиску і температури синтезу. На даний час традиційним методом синтезу складних металооксидів є керамічний метод, що використовує в якості вихідних реагентів суміш простих оксидів, які одержано механічною гомогенізацією твердих реагентів, і включає в себе кілька стадій, що протікають послідовно і супроводжуються утворенням простіших проміжних продуктів. Багато-стадійність синтезу неминує призводить до виникнення неоднорідностей хімічного і фазового складу.

Аналізуючи літературні дані [1–5], можна

констатувати, що на основні фізико-хімічні властивості складних оксидів впливає не тільки вміст і мольне співвідношення певних катіонів металів в їх складі, але також істотну значення має вибір методу синтезу і умови термообробки вихідних прекурсорів. Залежно від методу одержання такі характеристики дисперсних оксидів металів, як середній розмір і форма частинок, їх гранулометричний склад, величина питомої поверхні, вміст в них домішок, можуть коливатися в досить широких межах.

Методи отримання компактних складнооксидних матеріалів можна розділити на власне «керамічні» і методи з використанням прекурсорів. Високі показники щодо поліпшення функціональних характеристик таких матеріалів досягаються при використанні високочистих вихідних речовин і методів синтезу, що забезпечують високу хімічну і фазову однорідність продуктів. В цьому відношенні перспективними, у порівнянні з високотемпературними методами твердофазного синтезу, є методи, які виконують в більш м'яких умовах, використовуючи синтезований прекурсор.

З хімічних методів синтезу оксидних матеріалів окремо можна відзначити методи одержання оксидів з пари або розчинів молекулярних прекурсорів – металоорганічних сполук. Завдання підбору прекурсорів при одержанні гомометалічних оксидних систем вирішується однозначно, а для одержання складнооксидних систем, в основному, використовуються суміші різних прекурсорів. Інтенсивні дослідження в галузі синтезу і характеристики гетерометалічних комплексних сполук з органічними лігандами дозволили розглядати і використовувати їх в якості індивідуальних прекурсорів для синтезу складнооксидних систем.

У випадку об'єднання іонів різних металів в єдиний каркас досягається гомогенізація цих іонів на молекулярному рівні. Тому подальший розвиток прекурсорних методів синтезу складних оксидів становить беззаперечний практичний інтерес [6–12]. Здійснений огляд літератури, присвячений прекурсорним методам синтезу складних оксидів 3d- і 4f- металів, дозволяє виділити наступні основні переваги використання цих методів:

– висока фазова однорідність одержуваного продукту термолізу при використанні оптимального прекурсора завдяки змішуванню в прекурсорі іонів гетерометалів на молекулярному рівні;

– можливість одержання полікристалічних

продуктів з розвиненою поверхнею в досить м'яких умовах;

– забезпечення контролю стехіометрії металів в отримуваній оксидній системі вже на етапі синтезу того чи іншого прекурсора.

В ідеальному випадку комплекси-прекурсори повинні містити гетерометали в співвідношенні, що відповідає стехіометричному в цільовому складному оксиді. Тому пошук і розробка ефективних (наскільки можливо простих і з високим виходом) методів синтезу таких прекурсорів в даний час є завданням, рішення якого необхідно для подальшого розвитку способів отримання змішаних оксидів.

Дисперсні порошки оксиду алюмінію з високо розвинутою поверхнею широко застосовуються як каталізатори, сорбенти і сировина для виробництва кераміки. Інтерес становлять роботи по фіксації різних наночастинок на поверхні мікрогранул. Такі мікрогранули можуть істотно змінити їх фізичні та хімічні властивості [12].

Метою даного дослідження є одержання кобальтатів і нікелатів лантану і неодиму з індивідуальних молекулярних прекурсорів, а також синтез складнооксидних структур $\text{Ln}_x\text{M}_y\text{O}_n$ ($\text{Ln(III)}=\text{La, Nd}$; $\text{M(II)}=\text{Co, Ni}$) на гранулах оксиду алюмінію. Для синтезу складних оксидів як вихідні прекурсори використовували ацетилацетонати лантану, неодиму, кобальту, нікелю та нові гетерометалічні різнолігандні комплексні сполуки $\text{Ln}_x\text{M}_y(\text{AA})_m \cdot n\text{D}$ ($\text{D} = \text{H}_2\text{O}, \alpha\alpha'$ -dipy).

Методика експерименту

Матеріали

Для синтезу ацетилацетонатних комплексів $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd}$; $\text{M}=\text{Co, Ni}$) були використані наступні реактиви: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.», ацетилацетон (перегнанний, $t_{\text{кип}}=137^\circ\text{C}$). Комплекси ацетилацетонатів La(III) , Nd(III) , Co(II) , Ni(II) одержували за методиками, наведеними в роботі [13]. Синтез гетеробіметалічних ацетилацетонатів $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ виконували співкристалізацією відповідних монометалічних комплексів [6].

Методи

Вміст металів в комплексах визначали методом абсорбційної спектроскопії на атомно-абсорбційному спектрофотометрі фірми Perkin Elmer-200. Вміст вуглецю, водню, азоту визначали методом елементного мікроаналізу на С, Н, N аналізаторі Perkin Elmer-2400.

Дослідження фазового складу сполук, одержаних в процесі термолізу гетерометалічних пре-

курсорів, проведено за допомогою рентгенофазового аналізу. Рентгенограми записували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М. Експеримент виконувався за нормальних умов з використанням CuK_α -випромінювання, $\lambda=1,54187 \text{ \AA}$, з комп'ютерною реєстрацією вихідного сигналу. Зйомка проводилась в інтервалі кутів $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, з кроком сканування $0,04^\circ$ та з часом експозиції 1 с. Для ідентифікації фазового складу кінцевих продуктів обробку дифрактограм здійснювали з використанням комп'ютерного забезпечення «Match! Crystal Impact», version 3 із базами даних «COD (Crystallography Open Database)» та «ICDD PDF» (<http://www.crystalimpact.com/match>).

Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено поверхневі мікроструктури складнооксидних структур на гранулах оксиду алюмінію. Мікрофотографії було записано на скануючому зондовому мікроскопі JSPM-4610.

Синтез

До приготованих гарячих розчинів ацетилацетонатних комплексів $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$), $\text{M}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) ($t \sim 50^\circ\text{C}$) в етиловому спирті, які містили еквімолярні кількості ацетилацетонатів (по $0,003 \text{ M}$), поступово додавали спиртовий розчин $2\alpha\alpha'$ -дипіридилу та ретельно перемішували протягом 3 год.

Для просочування гранул оксиду алюмінію використовували одержаний розчин гетерометалічної сполуки. Для виділення комплексу $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -дипіру в твердому стані, до його розчину додавали краплями розчин NH_4OH до досягнення $\text{pH} \approx 6$. Осад, який випадав, залишали на добу, потім фільтрували і висушували.

Проведено синтез металоксидних порошкових зразків шляхом твердофазного термічного розкладу гетерометалічних ацетилацетонатних комплексів $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot n\text{D}$ і, для порівняння, суміші відповідних монокомплексів $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

У процесі розробки методики термолізу гетерометалічних комплексів в якості модельних прекурсорів були використані монокомплекси та механічні суміші двох монокомплексів. Для всіх досліджуваних зразків проведені експерименти зі зміною умов термолізу: варіювання швидкості нагріву (від $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ до $20^\circ\text{C}/\text{хв}$), зміна кінцевої температури нагрівання (до 500°C і до 800°C) і часу витримки при кінцевій температурі (від 1 до 5 год). Контроль складу одержаних оксидних порошоків після термооброблення при різних температурах здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу.

Результати та їх обговорення

Результати хімічного аналізу гетерометалічних ацетилацетонатних комплексів $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -дипіру ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$; $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$). Знайдено (розраховано) (%):

1. La 13,81 (13,83), Co 5,84 (5,86), C 4,46 (4,48), H 5,18 (5,07), N 0,37 (0,39) для $\text{LaCoC}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_{10}$.

2. La 13,82 (13,83), Ni 5,81 (5,84), C 4,45 (4,47), H 5,11 (5,08), N 0,42 (0,40) для $\text{LaNiC}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_{10}$.

3. Nd 14,23 (14,25), Co 5,80 (5,83), C 4,46 (4,45), H 5,15 (5,05), N 0,38 (0,39) для $\text{NdCoC}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_{10}$.

4. Nd 14,24 (14,26), Ni 5,80 (5,81), C 4,47 (4,46), H 5,19 (5,05), N 0,38 (0,39) для $\text{NdNiC}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_{10}$.

Дані елементного аналізу свідчать про утворення гетеробіядерних ацетилацетонатів із співвідношенням металів $\text{Ln}:\text{M}=1:1$.

Для дослідження кінцевих продуктів, одержаних при термообробленні відповідних монометалічних ацетилацетонатів, було проведено рентгенофазовий аналіз. На рис. 1, як приклад, наведено дифрактограму зразка, одержаного термолізом $\text{La}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в інтервалі температур $20\text{--}800^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагрівання $20^\circ\text{C}/\text{хв}$, при витриманні кінцевого продукту при 800°C протягом однієї години. З одержаних даних видно, що всі рефлекси на рентгенограмі характерні для однофазного кристалічного оксиду La_2O_3 .

Рентгенограми зразків, одержаних при термолізі інших ацетилацетонатних комплексів (швидкість нагріву $10\text{--}20^\circ\text{C}/\text{хв}$, кінцева температура нагрівання $650\text{--}800^\circ\text{C}$, витримка зразків при кінцевій температурі від 1 до 3 год), вказу-

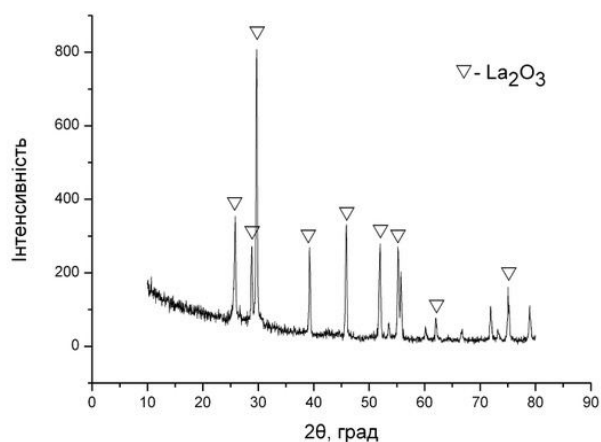


Рис. 1. Дифрактограма зразка, отриманого термолізом $\text{La}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (800°C)

ють на утворення однофазних оксидів відповідних металів (CoO , Co_3O_4 , NiO , La_2O_3 , Nd_2O_3) з високим виходом.

Наведені вище умови синтезу оксидів металів є оптимальними, оскільки застосування температур нижче 500°C призводить до їх забруднення залишковим карбоном від органічних фрагментів і це не дає можливості для кристалізації сполук. Використання температури вище 850°C є недоцільним з точки зору можливого укрупнення частинок продуктів. Час прожарювання менше 0,5 год, особливо при низьких температурах, також може бути недостатнім для випалювання надлишкового вуглецю і кристалізації фаз.

У літературі наводяться різні методи одержання змішаного оксиду LaCoO_3 . Вперше кобальтат лантану був одержаний нагріванням суміші гексагідрату лантану і нітрату кобальту при температурі вище 800°C протягом тривалого часу (більше 12 год). Крім того, для синтезу кобальтатів лантановідів в якості вихідних прекурсорів були розглянуті їх трисоксалатокобальтати [14]. Можна припустити, що використання біметалічних ацетилацетонатних прекурсорів $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot n\text{D}$ для отримання складних оксидів дозволить знизити максимальну температуру та зменшити час термообробки в порівнянні з описаним в літературі режимом.

Виходячи з цього, для одержання складних оксидів LaCoO_3 і NdCoO_3 було проведено термоліз гетерокомплексів $\text{LnCo}(\text{AA})_5 \cdot n\text{D}$ і суміші ацетилацетонатних комплексів лантану (неодиму) і кобальту з різним масовим вмістом при температурах 600° , 700°C та 800°C протягом 3 год.

На рис. 2,а, 2,б наведено дифрактограми прожарених механічної суміші ацетилацетонатних комплексів лантану і кобальту (а) і гетерокомплексу $\text{LaCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy (б).

Умови синтезу: нагрів зі швидкістю $20^\circ\text{C}/\text{хв}$, витримання при 800°C одну годину. Фазовий склад складного оксиду, утвореного при термолізі $\text{LaCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy відповідає кобальтату лантану LaCoO_3 , який кристалізується в моноклінній сингонії з параметрами комірки: $a=5,3611 \text{ \AA}$, $b=5,4316 \text{ \AA}$, $c=7,6318 \text{ \AA}$, $\beta=91,056^\circ$. Крім того, на дифрактограмі фіксуються незначні піки, що відносяться до слідових кількостей оксиду лантану La_2O_3 .

У випадку термолізу суміші монокомплексів ($\text{Co}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{La}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (1:1), поряд з утворенням складного оксиду LaCoO_3 , утворюються оксид лантану La_2O_3 і оксид кобальту Co_3O_4 в більшій кількості порівняно з гетерокомплексом, на що вказує зростання інтенсивності піків додаткових фаз. При зміні співвідношення вихідних компонентів $\text{Co}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{La}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,5:1) при збереженні інших умов, одержано складний оксид складу $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$.

Аналіз результатів рентгенофазового аналізу продукту, отриманого після термообробки $\text{NdCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy при 800°C протягом 3 год (рис. 3,а) показав утворення кобальтату неодиму NdCoO_3 , який відповідає кубічній сингонії з параметрами комірки: $a=3,7700 \text{ \AA}$. Також на дифрактограмах зразка зафіксовано рефлекси, що відповідають оксиду неодиму, утвореного в невеликій кількості.

Проведено термоліз $\text{LaNi}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy (800°C), фазовий склад утвореного складного оксиду відповідає La_2NiO_4 , також на дифрактог-

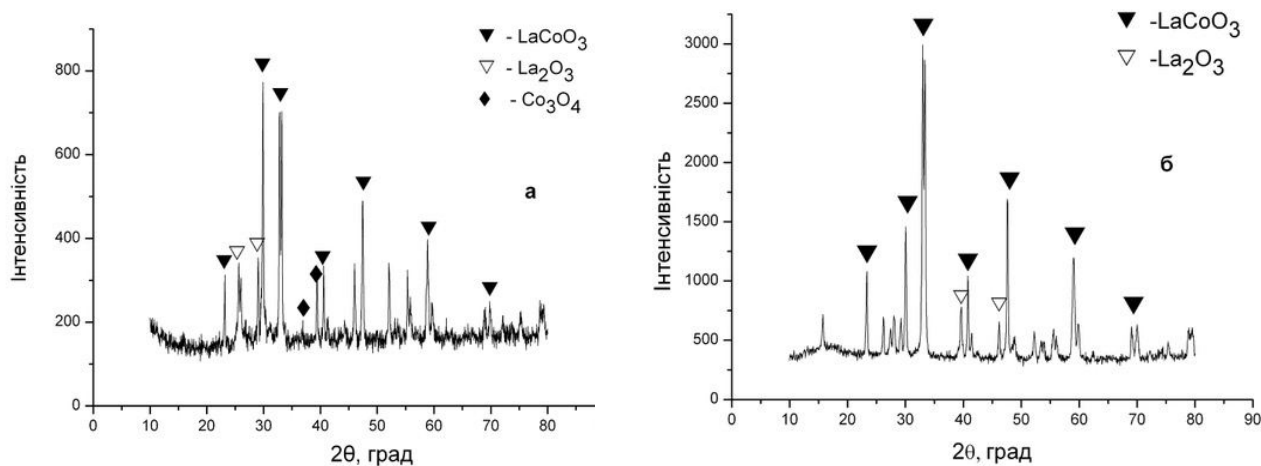


Рис. 2. Дифрактограми зразків, одержаних шляхом нагрівання механічної суміші $\text{Co}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{La}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1:1) (а) та гетерокомплексу $\text{LaCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy (б), при 800°C

рамі фіксуються незначні піки оксиду нікелю NiO (рис. 3,б). Складний оксид відповідає тетрагональній сингонії з параметрами комірки: $a=3,8690 \text{ \AA}$, $c=12,6460 \text{ \AA}$.

Дослідження фазових перетворень при термолізі гетерометалічних комплексів $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy і суміші відповідних монокомплексів при температурі 800°C показало утворення складних оксидів LnCoO_3 та Ln_2NiO_4 , а також слідові кількості додаткових фаз у вигляді простих оксидів металів. Однак кількість додаткових фаз помітно менша у випадку використання гетерокомплексів.

Таким чином, синтезовано нові гетерометалічні комплекси $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot n\text{D}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$, $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$; $\text{D}=\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\alpha'$ -dipy) і показана можливість одержання порошків кобальтатів і нікелатів лантану (неодиму) термолізом біметалічних ацетилацетонатних прекурсорів. Виявлено, що при використанні гетерометалічних комплексів для одержання складних оксидів значно знижується температура термообробки (з 1000 до 800°C) і час термолізу (з 12 год до 1–3 год) в порівнянні з методами твердофазного синтезу.

Проведено осадження складнооксидних структур $\text{Ln}_x\text{M}_y\text{O}_n$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$; $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) на гранулах оксиду алюмінію з розчинів гетероком-

плексів $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot n\text{D}$ методом просочування.

Комплекси розчиняли в етиловому спирті. Порошок оксиду алюмінію просочували одержаними розчинами. Використано оксид алюмінію марки «х.ч.», розмір зерна якого є порядку 100 мкм . Розчинник упарювали на повітрі і зразки піддавали термолізу. Умови проведення досліджень: нагрів зі швидкістю $20^\circ\text{C}/\text{хв}$, витримання при 800°C протягом 3 год. Одержані зразки оксиду алюмінію були досліджені за допомогою рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії. На рис. 4 наведено SEM-зображення структур покриттів.

Згідно з отриманими даними можна припустити, що розкладання гетерокомплексів на гранулах оксиду алюмінію йде за тими ж схемами, що і в компактному його зразку. Рис. 4,а демонструє покриття, отримане з $\text{LaCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy. Співвідношення лантану і кобальту в покритті становить 1:1. Одержано кобальтат лантану на гранулах оксиду алюмінію.

В таблиці наведені результати рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії аналізу покриттів складних оксидів на гранулах оксиду алюмінію, одержаних термолізом гетерометалічних комплексів $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy.

На рис. 4 (б, в) наведено SEM-зображення

Склад покриттів складних оксидів на Al_2O_3 , одержаних із гетерометалічних комплексів $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy

Гетерометалічний комплекс	Середнє значення (ат.%)				
	C	O	Al	M (Co або Ni)	Ln (La або Nd)
$\text{LaCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy	11,19	51,87	28,96	3,88	3,92
$\text{LaNi}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy	5,77	32,83	32,44	9,39	19,41
$\text{NdCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy	11,79	50,37	23,05	6,40	7,63
$\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy	12,80	51,69	29,12	2,22	3,69

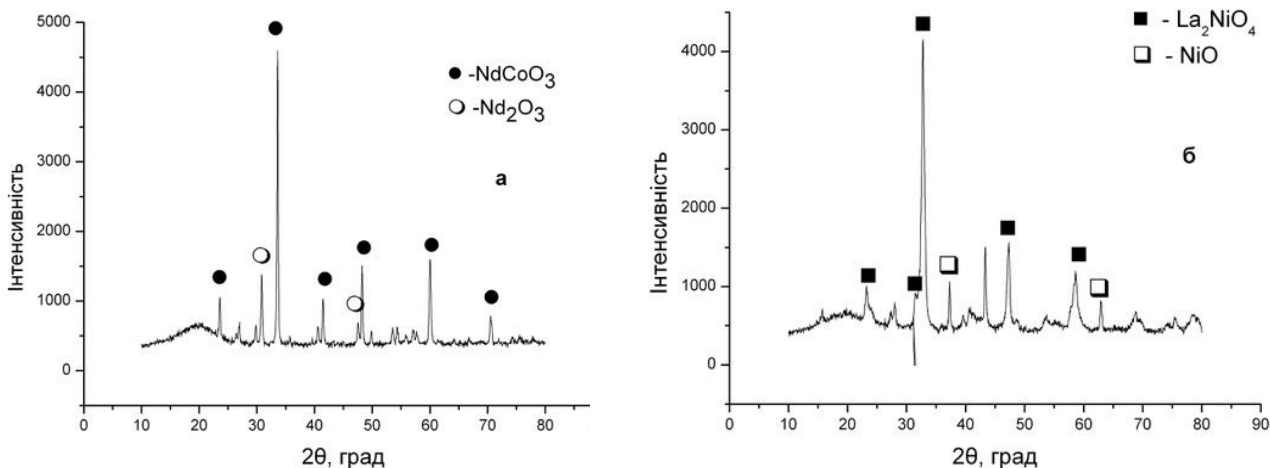


Рис. 3. Дифрактограми зразків, отриманих термолізом $\text{NdCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy (800°C) (а), та $\text{LaNi}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy (800°C) (б)

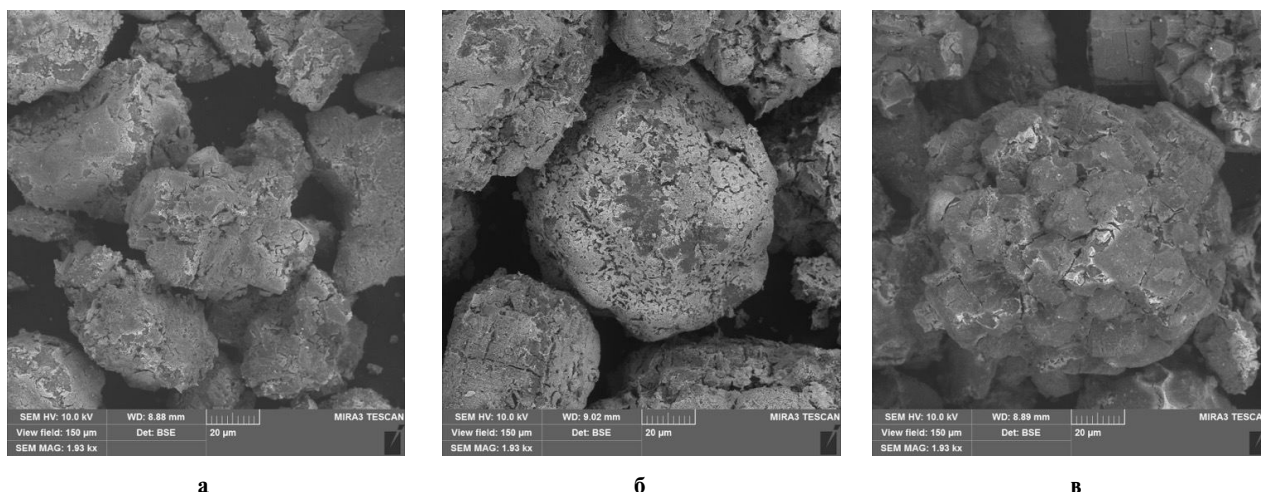


Рис. 4. SEM-зображення структури покриттів, одержаних шляхом нагрівання $\text{LaCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy (а), $\text{NdCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy (б), $\text{LaNi}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy (в) на гранулах Al_2O_3

структур покриттів, одержаних з $\text{NdCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy та $\text{LaNi}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha\alpha'$ -dipy.

SEM-мікрофотографії синтезованих сполук свідчать, що частинки являють собою мікротіла, з'єднані в структуровані макрооб'єкти, що нагадують «грона». Це може свідчити про здатність таких систем до кристалізації. Саме утворення кристалічних структур і обумовлює такий великий розмір частинок (0,5–2,0 мкм). Великі сферичні частинки розміром 50–100 мкм, являють собою оксид алюмінію, а яскраві вкраплення на їх поверхні є нанокластерами складних оксидів металів з розміром частинок 25–50 нм. Таким чином, аналізуючи наведені дані, можна констатувати, що одержано кобальтати і нікелати лантану (неодиму) на гранулах оксиду алюмінію.

Висновки

Синтезовано і виділено в кристалічному стані гетероядерні ацетилацетонатні комплекси $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot n\text{D}$ ($\text{Ln}(\text{III})=\text{La}, \text{Nd}$; $\text{M}(\text{II})=\text{Co}, \text{Ni}$; $\text{D}=\text{H}_2\text{O}, \alpha\alpha'$ -dipy) Проведено термоліз комплексів при температурах 600°C та 800°C протягом 3 год для отримання однофазних складних оксидів (кобальтати і нікелати лантану і неодиму) 3d- і 4f-металів. Дослідження фазових перетворень при термолізі $\text{LnM}(\text{AA})_5 \cdot n\text{D}$ і суміші монometалічних ацетилацетонатів, показало утворення складних оксидів LnCoO_3 , Ln_2NiO_4 , однак у випадку використання гетерокомплексу їх чистота вища. Показано, що використання бідикетонатних прекурсорів дозволяє знизити максимальну температуру синтезу з 1100 до 800°C і зменшити час термообробки з 12 до 3 год, у порівнянні з описаним в літературі режимом.

Проведений синтез з осадження складно-

оксидних структур $\text{Ln}_x\text{M}_y\text{O}_n$ на гранулах оксиду алюмінію. SEM-мікрофотографії синтезованих сполук свідчать, що сферичні частинки розміром 50–100 мкм являють собою оксид алюмінію, а яскраві вкраплення на їх поверхні є нанокластерами складних оксидів металів з розміром часточок 25–50 нм.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // *Успехи хим.* – 2008. – Т.77. – № 2. – С.107-137.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. Термоліз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов // *Успехи хим.* – 2011. – Т.80. – № 3. – С.272-307.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. Металлокомплексы как прекурсоры самоорганизованных нанокомпозитов // *Рос. хим. журнал.* – 2009. – Т.53. – № 1. – С.140-151.
4. Ванцев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // *Успехи хим.* – 2007. – Т.76. – № 5. – С.435-453.
5. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Сонохимический синтез неорганических материалов // *Успехи хим.* – 2007. – Т.76. – № 2. – С.147-168.
6. Синтез та дослідження ацетилацетонатного гетероядерного комплексу $\text{Nd}(\text{III})$ та $\text{Ni}(\text{II})$ як прекурсор для отримання складнооксидних структур / Железнова Л.І., Слюсарчук Л.І., Іваха Н.Б., Кулешов С.В., Трунова О.К. // *Укр. хим. журнал.* – 2019. – Т.85. – № 8. – С.83-93.
7. Malghe Y.S., Dharwadkar S.R. LaCrO_3 powder from lanthanum trisoxalatochromate (III) (LTCR) precursor. Microwave aided synthesis and thermal characterization // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2008. – Vol.91. – P.915-918.

8. *Получение тонких пленок никелатов неодима и самария методом центрифугирования из гетерометаллических координационных соединений* / Харченко, А.В., Макаревич А.М., Григорьев А.Н., Сорокина Н.М., Лысенко К.А., Кузьмина Н.П. // Докл. АН. – 2009. – Т.426. – № 4. – С.1-4.

9. *Lanthanide cumantrenecarboxylate complexes with an Ln:Mn ratio of 1:2 as precursors for LnMn₂O₅ phases. Synthesis, structure, physicochemical properties, and thermal decomposition* / Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Kirdyankin D.I., Tyurin A.V., Velikodny Y.A., Kovba M.L. Novotortsev V.M. // Polyhedron. – 2013. – Vol.65. – P.110-121.

10. *Synthesis, structure, thermal behavior, thermodynamic, magnetic and luminescent properties of Pr, Sm, Eu, and Gd cumantrenecarboxylates* / Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Kiskin M.A., Lermontov A.S., Efimov N.N., Bogomyakov A.S., Tyurin A.V., Bykov M.A., Demina L.I., Velikodny Yu.A., Kozyukhin S.A., Novotortsev V.M. // Polyhedron. – 2012. – Vol.43. – P.36-46.

11. *Новые биядерные ферроценкарбоксилаты РЗЭ, прекурсоры для ферритов: синтез, структура, твердофазный термолиз* / Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Новоторцев В.М. // Коорд. химия. – 2014. – Т.40. – № 7. – С.438-448.

12. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Микрогранулы и наночастицы на их поверхности* // Неорг. матер. – 2005. – Т.41. – № 10. – С.1159-1175.

13. *Кузьмина Н.П., Миронов А.В., Рогачев А.Ю. Структура и летучесть фенантролин-β-дикетонатных комплексов РЗЭ* // Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т.48. – № 1. – С.15-23.

14. *Malghe Y.S., Gurjar A.V., Dharwadkar S.R. Synthesis of LaCoO₃ from lanthanum trisoxalatocobaltate (III) (LTC) precursor employing microwave heating technique* // J. Therm. Anal. Calorim. – 2004. – Vol.78. – P.739-744.

Надійшла до редакції 15.04.2020

SYNTHESIS OF COBALTATES AND NICKELATES OF LANTHANUM (NEODYMIUM) FROM INDIVIDUAL ACETYLACETONATE PRECURSORS

L.I. Sliusarchuk, L.I. Zheleznova, O.O. Rogovtsov, S.V. Kuleshov, O.K. Trunova, T.V. Pavlenko*

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: l.sliusarchuk@yahoo.com

This work was aimed at the search for new molecular precursors capable of generating complex oxide materials during «soft» thermolysis. New heterometallic acetylacetonate complexes LnM(AA)₅nD (Ln(III)=La, Nd; M(II)=Co, Ni; AA – acetylacetonate, D – H₂O, αα'-dipyridyl) were synthesized as precursors to prepare oxide heterometallic structures. Their thermal stability was evaluated. To develop methods for the thermolysis of heterometallic complexes, the experiments were carried in which the thermolysis conditions were changed by varying the heating rate (from 5°C min⁻¹ to 20°C min⁻¹), the final heating temperature (up to 600°C and 800°C) and the exposure time at the final temperature (from 1 hour to 5 hours). It was established that the use of the thermolysis of binuclear β-diketonates for the synthesis of cobaltates and nickelates of lanthanum (neodymium) allows significantly reducing the temperature (from 1000 to 800°C) and the heat treatment time (from 12 to 1–3 hours) as compared with the solid-phase synthesis methods. We showed that there is the possibility to obtain the powders of cobaltates and nickelates of lanthanum (neodymium) from bimetallic acetylacetonate precursors LnM(AA)₅2αα'-dipy. The composition of the synthesized oxide powders after heat treatment was controlled by using X-ray powder diffraction analysis. The study of the phase transformations during the thermolysis of heterocomplexes and a mixture of the corresponding monometallic complexes showed the formation of complex oxides LnCoO₃ and Ln₂NiO₄, however their purity is higher in the case of using heterocomplexes. The study on the deposition of complex oxide structures of Ln_xM_yO_n on the granules of aluminum oxide from heterocomplexes LnM(AA)₅nD was carried out.

Keywords: heterometallic acetylacetonates; lanthanum; neodymium; cobalt; nickel; thermolysis; X-ray powder diffraction analysis; complex oxides.

REFERENCES

- Zyryanov V.V. Mekhanokhimicheskii sintez slozhnykh oksidov [Mechanochemical synthesis of complex oxides]. *Uspekhi Khimii*, 2008, vol. 77, no. 2, pp. 107-137. (in Russian).
- Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I. Termoliz metallopolymerov i ikh predshestvennikov kak metod polucheniya nanokompozitov [Thermolysis of metal polymers and their precursors as a method for nanocomposites preparation]. *Uspekhi Khimii*, 2011, vol. 80, no. 3, pp. 272-307. (in Russian).
- Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I. Metallokompleksy kak prekursorsy samoorganizovannykh nanokompozitov [Metal complexes as precursors of self-organized nanocomposites]. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal*, 2009, vol. 53, no. 1, pp. 140-151. (in Russian).
- Vanecev A.S., Tret'yakov Yu.D. Mikrovolnovoi sintez individual'nykh i mnogokomponentnykh oksidov [Microwave synthesis of individual and multicomponent oxides]. *Uspekhi Khimii*, 2007, vol. 76, no. 5, pp. 435-453. (in Russian).

5. Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Tret'yakov Yu.D. Sonochemical synthesis of inorganic materials [Sonochemical synthesis of inorganic materials]. *Uspekhi Khimii*, 2007, vol. 76, no. 2, pp. 147-168. (in Russian).
6. Zheleznova L.I., Sliusarchuk L.I., Ivaha N.B., Kuleshov S.V., Trunova O.K. Sintez ta doslidzhennya atsetylacetonatnogo geteroyadernogo kompleksu Nd(III) ta Ni(II) yak prekursoru dl'ya otrimann'ya skladnoosydneykh struktur [Synthesis and study of the acetylacetonate heteronuclear complex Nd(III) and Ni(II) as a precursor for preparation of complex oxide structures]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2019, vol. 85, no. 8, pp. 83-93. (in Ukrainian).
7. Malghe Y.S., Dharwadkar S.R. LaCrO₃ powder from lanthanum trisoxalatochromate(III) (LTCR) precursor. Microwave aided synthesis and thermal characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, vol. 91, pp. 915-918.
8. Kharchenko A.V., Makarevich A.M., Grigor'ev A.N., Sorokina N.M., Lysenko K.A., Kuz'mina N.P. Poluchenie tonkikh plenok nikelatov neodima i samariya metodom tseftrifigirovaniya iz geterometallicheskich koordinatsionnykh soedinenii [Preparation of the thin films of neodymium and samarium nickelates by centrifugation from heterometallic coordination compounds]. *Doklady Akademii Nauk*, 2009, vol. 426, no. 4, pp. 1-4. (in Russian).
9. Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Kiryankin D.I., Tyurin A.V., Velikodny Y.A., Kovba M.L. Novotortsev V.M. Lanthanide cymantrenecarboxylate complexes with an Ln:Mn ratio of 1:2 as precursors for LnMn₂O₅ phases. Synthesis, structure, physicochemical properties, and thermal decomposition. *Polyhedron*, 2013, vol. 65, pp. 110-121.
10. Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Kiskin M.A., Lermontov A.S., Efimov N.N., Bogomyakov A.S., Tyurin A.V., Bykov M.A., Demina L.I., Velikodny Yu.A., Kozyukhin S.A., Novotortsev V.M. Synthesis, structure, thermal behavior, thermodynamic, magnetic and luminescent properties of Pr, Sm, Eu, and Gd cymantrenecarboxylates. *Polyhedron*, 2012, vol. 43, pp. 36-46.
11. Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Efimov N.N., Ilyukhin A.B., Novotortsev V.M. New binuclear ferrocene-carboxylates of rare-earth metals as precursors for ferrites: synthesis, structures, and solid-phase thermolysis. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2014, vol. 40, pp. 495-504.
12. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kataeva N.A. Microgranules and nanoparticles on their surfaces. *Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, pp. 1017-1032.
13. Kuz'mina N.P., Mironov A.V., Rogachev A.Yu. Stroenie i letuchest' fenantrolin-β-diketonatnykh kompleksov RZE [The structure and volatility of phenanthroline-β-diketonate complexes of rare earth elements]. *Zhurnal Rossiiskogo Khimicheskogo Obshchestva imeni D.I. Mendeleeva*, 2004, vol. 48, no. 1, pp. 15-23. (in Russian).
14. Malghe Y.S., Gurjar A.V., Dharwadkar S.R. Synthesis of LaCoO₃ from lanthanum trisoxalatochromate(III) (LTC) precursor employing microwave heating technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, vol. 78, pp. 739-744.