

*О.Г. ДРЮЧКО, Н.В. БУНЯКИНА, Б.О. КОРОБКО, О.В. ШЕФЕР, К.О. КИТАЙГОРА,  
І.О. ІВАНИЦЬКА*

## **ПОШУК СПОСОБІВ КЕРОВАНОГО МОДИФІКУВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВУЗЛІВ АДАПТИВНИХ СИСТЕМ ОЧИЩЕННЯ ПОВІТРЯ**

Узагальнено важливі для практичного використання відомості про лужні координаційні нітрати рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи – прекурсори перспективних сучасних багатofункціональних матеріалів – щодо умов їх утворення й існування, природи хімічного зв'язку, складу, будови, форми координаційних поліедрів Ln, типу координації ліганд, існування ізотипних рядів по стехіометрії складу, структурі, виявляемим характерним властивостям. 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 композитних 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. Для підвищення фотокаталітичної активності зразків покриттів на основі високодисперсного TiO<sub>2</sub> анатазної модифікації запропонована методологія хімічного модифікування центрів окиснення у їхньому поверхневому шарі з термообробленням у контакт з продуктами термолізу розплавів лужних координаційних нітратів лантанодів. Виявлена ефективна тестова фотокаталітична деструкція парів органічних субстратів на прикладі етанолу. Доведена дієва активація роботи функціональних вузлів у складі самоналаштувальних комплексів очищення повітря з використанням нових фотокаталітичноактивних трьох шарових перовскітоподібних оксидних матеріалів M<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (M – Li, Na, K; Ln – La, Nd). Варіативність таких способів створення і модифікування характеристик поліфункціональних покриттів визначається кількістю й індивідуальними властивостями представників природних рядів лантанодів, лужних металів періодичної системи, особливостями їх кооперативної поведінки у підготовчих технологічних стадіях, умовами і методами активації процесів формування, природою підкладки та іншими чинниками.

**Ключові слова:** лужні координаційні нітрати лантанодів, умови утворення, кристалічна будова сполук, характерні властивості, перетворення з фізичною активацією, модифікування характеристик композитних систем, адаптивні системи керування.

*А.Г. ДРЮЧКО, Н.В. БУНЯКИНА, Б.О. КОРОБКО, А.В. ШЕФЕР, К.О. КИТАЙГОРА,  
І.А. ІВАНИЦЬКА*

## **ПОИСК СПОСОБОВ УПРАВЛЯЕМОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УЗЛОВ АДАПТИВНЫХ СИСТЕМ ОЧИЩЕНИЯ ВОЗДУХА**

Обобщены важные для практического использования сведения о щелочных координационных нитратах редкоземельных элементов цериевой подгруппы - прекурсорах перспективных современных многофункциональных материалов - по условиям их образования и существования, природе химической связи, составу, строению, форме координационных полиэдров Ln, типу координации лиганд, существованию изотипных рядов по стехиометрии состава, структуры, выявляемым характерным свойствам. Полученные данные (как первичная информация) является основой для выявления, идентификации, контроля фазового состояния объектов переработки в подготовительных стадиях, выбора критериев совместимости составляющих при формировании однослойных и слоистых наноструктурированных оксидных композитных систем лантаноидов и переходных элементов широкого назначения, с каталитической и фотокаталитической активностью, покрытый способных самоочищаются с гидрофильными свойствами; разработки различных комбинированных способов их активации и выявления технологических функциональных зависимостей; управляемого модифицирования свойств получаемых целевых продуктов. Для повышения фотокаталитической активности образцов покрытий на основе высокодисперсного TiO<sub>2</sub> анатазной модификации предложена методология химического модифицирования центров окисления в их поверхностном слое с термообработкой в контакте с продуктами термоліза расплавов щелочных координационных нитратов лантаноидов. Обнаружена эффективная тестовая фотокаталитическая деструкция паров органических субстратов на примере этанола. Доказана действенная активация работы функциональных узлов в составе самонастраивающихся комплексов очищения воздуха с использованием новых фотокаталитически активных трех слойных перовскитоподобных оксидных материалов M<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (M - Li, Na, K; Ln - La, Nd). Вариативность таких способов создания и модифицирования характеристик полифункциональных покрытий определяется количеством и индивидуальными свойствами представителей естественных рядов лантаноидов, щелочных металлов периодической системы, особенностями их кооперативного поведения в подготовительных технологических стадиях, условиями и методами активации процессов формирования, природой подложки и другими факторами.

**Ключевые слова:** щелочные координационные нитраты лантаноидов, условия образования, кристаллическое строение соединений, характерные свойства, преобразования с физической активацией, модифицирование характеристик композитных систем, адаптивные системы управления.

© О.Г. Дрючко, Н.В. Буныкина, Б.О. Коробко, О.В. Шефер, К.О. Китайгора, І.О. Іваницька, 2021

**O.G. DRYUCHKO, N.V. BUNYAKINA, B.O. KOROBKO, O.V. SCHEFER, K.O. KYTAIhora,  
I.O. IVANYTSKA**

## **SEARCH FOR WAYS OF CONTROLLED MODIFICATION OF CHARACTERISTICS OF FUNCTIONAL UNITS OF ADAPTIVE AIR PURIFICATION SYSTEMS**

Information on alkaline coordination nitrates of rare-earth elements of the cerium subgroup - precursors of promising modern multifunctional materials - on the conditions of their formation and existence, the nature of the chemical bond, the composition, structure, shape of the Ln coordination polyhedra, the type of ligand coordination, and the existence of isotopic series in stoichiometry are generalized. composition, structure, characteristic properties. The data obtained (as primary information) is the basis for the detection, identification, and control of the phase state of processing objects in the preparatory stages, the choice of criteria for the compatibility of the components in the formation of single-layer and layered nanostructured oxide composite systems of lanthanides and transition elements for general purposes, with catalytic and photocatalytic activity, coatings self-cleaning with hydrophilic properties; development of various combined methods for their activation and identification of technological functional dependencies; controlled modification of the properties of the obtained target products. To increase the photocatalytic activity of coating samples based on highly dispersed anatase TiO<sub>2</sub>, a methodology for chemical modification of oxidation centers in their surface layer with heat treatment in contact with thermolysis products of alkaline coordination lanthanide nitrate melts is proposed. An effective test photocatalytic destruction of organic substrates vapors has been discovered using ethanol as an example. Effective activation of the functioning of functional units in the composition of self-adjusting air purification complexes using new photocatalytically active three-layer perovskite-like oxide materials M<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (M - Li, Na, K; Ln - La, Nd) has been proven. The variability of such methods for creating and modifying the characteristics of polyfunctional coatings is determined by the number and individual properties of representatives of the natural series of lanthanides, alkali metals of the periodic system, the peculiarities of their cooperative behavior in the preparatory technological stages, conditions and methods of activation of formation processes, the nature of the substrate, and other factors.

**Keywords:** alkaline coordination lanthanide nitrates, formation conditions, crystal structure of compounds, characteristic properties, transformations with physical activation, modification of the characteristics of composite systems, adaptive control systems.

**Вступ.** Нині продовжується пошук методів і комплексних технологій по створенню нових й удосконаленню існуючих регламентів одержання 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 [1–9], в тому числі з участю авторів [див., 10, 11]. 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 багато методик синтезу вказаних оксидних багатокомпонентних матеріалів [2–13], заснованих на різних фізичних і хімічних принципах. Основними з них є:

- високотемпературний метод твердофазних хімічних реакцій;
- конденсаційні рідкофазні методи отримання нанорозмірних оксидних матеріалів засновані на:
  - різних варіантах змішування вихідних компонентів (хімічного осадження (співосадження); золь-гель; гідротермальний; комплексонатної гомогеніза-

ції; заміни розчинника; синтез під дією мікрохвильового випромінювання);

- швидкому термічному розкладанні прекурсорів у розчині (розпилувальна сушка; швидкого розширення надкритичних флюїдних розчинів; кріохімічній);

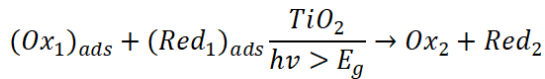
- самозайманні (гліцин-нітратний; метод Печіні; целюлозна (тканинна, паперова) технологія; піроліз полімерно-сольових плівок).

Вибір використання конкретного 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 нанокомпозитів з контрольованими морфологічними, фізико-хімічними та оптичними властивостями. TiO<sub>2</sub>, 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 рідин-

ної хроматографії та інших сферах.

Суть фотокаталітичних властивостей  $\text{TiO}_2$  полягає в тому, що в об'ємі напівпровідникової частинки під впливом електромагнітного випромінювання генеруються електрон – діркові пари, які при виході на поверхню частинки  $\text{TiO}_2$  вступають в окислювально-відновні реакції з адсорбованими молекулами. Для діоксиду титану процес такий:



У цьому випадку частина електронів і дірок може здійснити рекомбінацію в масі або на поверхні  $\text{TiO}_2$ . 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  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$  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.

Однак для фотокаталітичного способу очищення повітря відомі і ряд недоліків, таких як: 1) порівняно невелика швидкість очищення; 2) необхідність використання джерел ультрафіолетового світла в разі, коли фотокаталізатором є діоксид титану; 3) низька адсорбційна здатність більшості простих фотокаталізаторів; 4) можливість утворення проміжних продуктів при окисленні великих концентрацій забруднювачів. Тому розробка нових фотокаталітичних систем, які долали б зазначені недоліки, є предметом нагального ряду сучасних досліджень.

При створенні й тепловому обробленні матеріалів на основі діоксиду титану потрібно враховувати можливість виникнення поверхневих і об'ємних дефектів кристалічної решітки  $\text{TiO}_2$  (в наслідок існування різноманітних фаз в інтервалі співвідношень  $\text{O} / \text{Ti} < 2$  на фазовій діаграмі системи  $\text{Ti} - \text{O}$  [14]) та виявлення їх значного впливу на фотохімічні властивості і фотоіндуковану гідрофільну здатність продуктів синтезу [15].

Найважливіші відомості щодо стану й можливих напрямів удосконалення технологій створення таких матеріалів, чинні вимоги до їх стабільності й відтворюва-

ності властивостей, розширення сфер їх використання [1–15], прояв високої активності малоакристалізованими частками структурних компонентів, сформованими термолізом розчинника [16], нові відомості [17] щодо реакційної здатності й перетворення шаруватих перовскітоподібних оксидів, стабілізації фотокаталітично- і сенсорноактивної кристалічної модифікації анатаза за рахунок іонів  $\text{NO}_3^-$ , допірування  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  [18, 19], при одержанні  $\text{TiO}_2$  із розчинів [20] 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 Руддлсен-Поппера; з товщиною одного шару приблизно 0,5 нм). Відповідно,  $\text{MeLnTiO}_4$  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 [21–24]. Рисунок 1 демонструє розширену елементарну комірку для  $\text{Me}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}$ ;  $\text{Me} - \text{Li}, \text{K}$ ) [23] та  $\text{Na}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  [24].

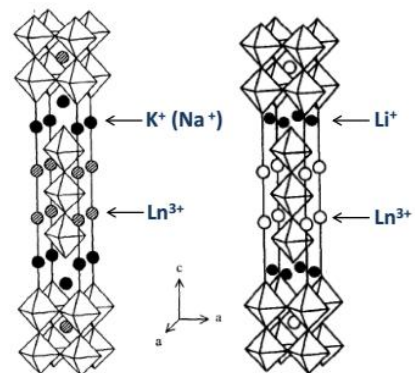


Рисунок 1 – Розширені елементарні комірки фаз Руддлсен-Поппера

Так оксиди  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (як приклад) кристалізуються в тетрагональній структурі. Просторова група для даних сполук визначена як  $I4 / mmm$ . Товщина шаруватих оксидів даного типу характеризується трьома титан-кисневими октаедрами  $[\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ , що чергуються між собою і

розділені катіонами лужних металів, в даному випадку катіонами калію, між шарами. Параметр решітки  $c$  ( $\approx 30\text{\AA}$ ) вказує на зміщення суміжних перовскітних шарів на  $\frac{1}{2}$ . Катіон неодиму знаходиться в центрі перовскітної решітки і характеризується 12-координованим кисневим оточенням. Катіон лужного металу знаходиться у міжшаровому просторі і, як правило, 9-координований [24].

Шарувата структура, що складається з пластинчастих частинок, зберігається продуктом при витриманні у вологому повітрі і підтверджена методом скануючої електронної мікроскопії [25]. 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 тонкоплівковому виді, у якому найефективніше реалізуються його властивості, необхідні для фотокаталізу, сонячної енергетики, сенсорики, самоочищення покриттів тощо.

І практична реалізація за сучасними технологіями вже запропонованого варіанту композитного фотокаталізатора [26], структура гранул якого представлена трьома шарами: адсорбентом, діоксидом кремнію і фотокаталізатором - діоксидом титану анатазної модифікації, дозволить одночасно вирішити проблемні завдання: 1) ефективного адсорбування одночасно полярних і неполярних молекулярних речовин (наприклад, забруднювачів); 2) виключення впливу електропровідних властивостей сорбенту на рекомбінацію фотогенерованих електрон-діркових пар; 3) забезпечити повне поглинання падаючого світла саме частинками фотокаталізатора, а не адсорбенту; 4) виявлення фотокаталітичної активності під видимим світлом.

Нині завдяки технологічним прийомам реакцій «м'якої» хімії з'явилася можливість створення речовин із різноманітними структурними особливостями, отримання метастабільних сполук шляхом послідовності низькотемпературних топохімічних 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 роз-

чинах 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 [23], інтеркаляцію і деінтеркаляцію [26], різні процеси заміщення й конденсації [27], процеси розщеплення [28] і взаємні перетворення однієї структури на іншу [29] (наприклад, перехід із фаз Руддлсден-Поппера у фази Діона-Якобсона; перехід у межах одного типу фаз зі збільшенням або зменшенням числа шарів).

До найбільш поширених реакцій «м'якої» хімії відносяться реакції іонного обміну, у ході яких відбувається заміщення слабкозв'язаних катіонів міжшарового простору, при цьому перовскітні шари є досить стійкими переважно через ковалентні зв'язки метал-оксиген і грають роль каркаса в шаруватій структурі. Це дозволяє проводити реакції заміщення одних міжшарових катіонів на інші, не зачіпаючи при цьому основну структуру шаруватого оксиду. Такі реакції можуть бути використані для отримання широкого спектру нових перовскітоподібних структур.

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 та завдання дослідження.** Провести дослідження кооперативних процесів взаємодії між структурними компонентами у системах нітратних попередників представників РЗЕ церієвої підгрупи і елементів ІА підгрупи періодичної системи (Li, Na, K) в умовах аналогічних до регламентних при створенні багатофункціональних оксидних матеріалів різного призначення з використанням фотокаталітично активного  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  анатазної модифікації і композицій зі структурою тришарового титанату  $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  з їх двостадійним нанесенням і формуванням на структуровані металеві носії;

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

По-перше, згідно роботам авторів [10, 11, 30] серед елементів рідкісноземельного ряду вищу комплексуючу здатність виявляють представники церієвої підгрупи; серед них найбільші зміни складу, структури, властивостей їх сполук – елементи його середини, Pr і Nd (див. рис. 2).

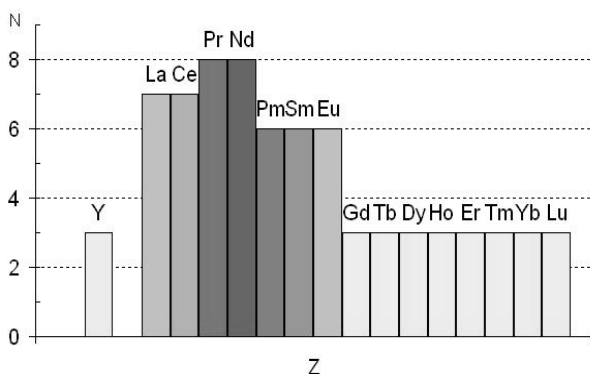


Рисунок 2 – Розподіл границь ізостехіометричності складу за рядами координаційних нітратів РЗЕ і ІА елементів [10, 11]

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 [31] трьох шарові калієві титанати  $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (Ln – 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 фотокаталітичну активність по розкладанню  $\text{H}_2\text{O}$  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 доभावок, описаний в [32, 33] 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  $\text{Ln}^{3+}$  й азоту. Вміст  $\text{Ln}^{3+}$  визначали трилонометрично у присутності ксиленолового помаранчевого у якості індикатора (ацетатний буферний розчин,  $\text{pH}=5-6$ ) [34]; азоту – методом відгонки [35]; іонів  $\text{Me}^+$  – 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 [32, 33], підтвердження їх індивідуальності і охарактеризування – хімічним, кристалооптичним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, термографічним, іншими методами.

Кристалооптичні визначення сполук виконували імерсійним методом за допомогою мікроскопу МИН-8. Фазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K<sub>α</sub> – випромінювання, Ni – фільтр) за методом «порошка». Дифрактограми розшифровували за картотекою PDF JCPDS. Термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі Q-1500 D при температурах від 293 К до 1273 К у повітряному середовищі зі швидкістю нагрівання 10 град. / хв. та розробленому пристрої для ДТА.

На етапі дослідження фотокаталітичного окислення парів органічних субстратів для формування зразків композиційних фотокаталізаторів був використаний Titanium Oxide Micro Powder (TiO<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub>, навісними досліджуваними «пасивними» пластинами-адсорберами, системою освітлення.

Для вимірювання концентрації CO<sub>2</sub> 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

Механізми перетворень у системах координаційних нітратних прекурсорів РЗЕ і лужних металів, що супроводжують формування поліфункціональних фо-

токаталітично активних шатуватих оксидних матеріалів. Узагальнені і важливі для практичного використання відомості про лужні координаційні нітрати рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи – 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 властивостей систематизовані авторами в [10, 11] й у найбільш наочній формі наведені в табл. 1–4 та рис.3, 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, стадійність, способи формування й одержання цільових продуктів з відтворюваними структуро-чутливими характеристиками.

Виявлені закономірності у характері поведінки структурних компонентів в рубідієвих, цезієвих нітратних системах La – Sm, в об'єктах на основі РЗЕ ітрієвої підгрупи (Y, Gd – Lu) вказують на можливість лише обмеженого чи спеціального застосування останніх попередників у досліджуваній сфері. На це існує ряд причин об'єктивного і економічного характеру. Такими є особливості електронної структури їх атомів, більш низький прояв хімічної активності і комплексоутворюючої здатності вказаних Ln<sup>3+</sup> у порівнянні з елементами церієвої підгрупи, слабша дія розглядаємих впливаючих факторів на досліджувані процеси. Для з'ясування загальних закономірностей і побудови цілісної об'єктивної картини поведінки такого роду технологічних прекурсорів авторами проведено дослідження систем за природними рядами Y, La – Lu, Li – Cs. Аналіз результатів з комплексного вивчення приведено в попередніх роботах авторів [10, 11, 30, 36].

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<sup>3+</sup> церієвої підгрупи в досліджуваних умовах є активними комплексоутворювачами, утворюють аніонні координаційні сполуки з Me<sup>+</sup> усіх лужних металів, а їх стійкість і комплекспритаманних властивостей виявляються сильнодіючими технологічними факторами, що суттєво впливають на характер перетворень в системах як на проміжних стадіях, так і на результати процесів в цілому.

Таблиця 1 – Ізотермічні концентраційні межі кристалізації лужних координаційних нітратів неодиму із розчинів водно-сольових систем  $\text{MeNO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (Me – Li, Na, K)

Склад сполук	t, °C	Склади насичених розчинів, що відповідають перехідним і евтонічним точкам, мас. %		Характер розчинності
		$\text{MeNO}_3$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	
$\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	65	19,32 13,95	59,61 65,63	інконгруентний
	100	24,03 9,68	54,68 72,51	конгруентний
$\text{Na}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	16,55 8,60	51,62 62,58	інконгруентний
	65	20,44 3,03	50,40 70,17	інконгруентний
	100	25,27 4,15	47,28 76,96	інконгруентний
$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5 (\text{H}_2\text{O})_2]$	50	27,26 21,34	51,62 54,91	інконгруентний
$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	21,34 11,49	54,91 63,31	інконгруентний
	65	32,57 8,67	47,88 70,44	конгруентний
	100	40,15 3,39	45,02 76,44	конгруентний

Таблиця 2 – Рентгенографічні дані неодимових літєвих, натрієвих, калієвих координаційних нітратів

$\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$				$\text{Na}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5 (\text{H}_2\text{O})_2]$				$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$			
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
8,36	30	2,013	19	7,84	63	5,42	66	2,056	24	9,48	85	2,281	21
7,64	77	1,979	19	7,54	47	5,27	90	1,993	27	7,74	92	2,249	69
6,68	13	1,944	28	7,07	73	4,94	45	1,947	26	7,65	32	2,189	54
6,00	38	1,931	26	5,18	27	4,11	72	1,777	11	5,36	39	2,108	68
5,75	79	1,855	15	4,23	100	3,88	15	–	–	5,27	40	2,082	37
5,42	98	1,778	15	3,80	57	3,80	42	–	–	4,94	30	2,058	15
5,26	74	1,726	28	3,15	23	3,66	12	–	–	4,76	46	2,012	49
4,76	51	1,708	34	3,09	67	3,53	42	–	–	4,49	87	1,909	21
4,64	100	–	–	3,02	86	3,35	38	–	–	4,26	27	1,837	27
4,35	43	–	–	2,629	20	3,18	13	–	–	4,06	100	1,757	19
4,19	47	–	–	2,391	17	3,05	73	–	–	3,89	40	1,729	16
3,94	51	–	–	2,346	17	2,873	17	–	–	3,78	22	1,714	18
3,90	40	–	–	2,307	8	2,843	33	–	–	3,73	39	–	–
3,56	26	–	–	2,234	13	2,783	14	–	–	3,36	19	–	–
3,32	19	–	–	2,178	27	2,750	17	–	–	3,27	26	–	–
3,22	47	–	–	1,979	13	2,724	40	–	–	3,18	55	–	–
2,978	34	–	–	–	–	2,664	14	–	–	3,07	16	–	–
2,772	19	–	–	–	–	2,639	19	–	–	3,04	17	–	–
2,617	28	–	–	–	–	2,594	100	–	–	2,844	20	–	–
2,545	43	–	–	–	–	2,463	37	–	–	2,755	12	–	–
2,385	21	–	–	–	–	2,392	19	–	–	2,730	18	–	–
2,328	17	–	–	–	–	2,374	44	–	–	2,647	55	–	–
2,305	23	–	–	–	–	2,314	15	–	–	2,592	16	–	–
2,226	19	–	–	–	–	2,235	25	–	–	2,508	87	–	–
2,135	49	–	–	–	–	2,188	10	–	–	2,468	78	–	–
2,111	43	–	–	–	–	2,099	21	–	–	2,349	32	–	–

Примітка: d, Å - міжплощинні відстані; I / I<sub>0</sub>, % - відносна інтенсивність рефлексів.

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. 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  $\text{Ln}^{3+}$ -комплексоутворювача конкуруючих процесів заміщення молекул води на нітрат-іони. Ступінь повноти заміщення залежить від природи  $\text{Ln}^{3+}$ , присутніх  $\text{Me}^+$ , 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  $\text{NO}_3^-$  є «зручним» для утворення високосиметричного оточення іона  $\text{Ln}^{3+}$ . Для лантанодів характерна схильність утворювати три типи координації  $\text{NO}_3^-$ -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

ці 2 приведені рентгено-дифракційні характерні параметри новоутворюваних фаз для можливості їх ідентифікації та виявлення в ході перероблення.

Авторами роботи проведено кристалохімічний аналіз сполук лужних рідкісноземельних нітратів, який базується на результатах власних досліджень [37, 11], так і на літературних даних [38]. Особливу увагу звернено на будову координаційних поліедрів Ln, яка багато в чому визначає основні властивості відповідних сполук. Аналізуючи форму, симетрію й інші властивості поліедрів (див. табл. 3), ми отримуємо можливість наблизитися до розуміння індивідуальних особливостей РЗЕ.

Таблиця 3 – Координаційні поліедри Ln-атомів в лужних рідкісноземельних нітратах

Сполука	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	К. Ч.	Тип поліедра, його симетрія	
$\text{Li}_3[\text{La}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		2,66	2,66	12	Ік 4L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub>	
		2,65	2,65	12	Ік L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub>	
$\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		2,61	2,61	12	Ік 4L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub>	
		2,60	2,60	12	Ік L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub>	
$\text{Na}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$		2,62	2,62	12	Ік L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub>	
		2,61	2,61	12	Ік L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub>	
		2,61	2,61	12	Ік L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub>	
$\text{K}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5 (\text{H}_2\text{O})_2]$	2,70	2,68	2,68	12	Ік L <sub>2</sub>	
$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5 (\text{H}_2\text{O})_2]$	2,62	2,61	2,61	12	Ік L <sub>2</sub>	
$\text{K}_3[\text{Pr}_2(\text{NO}_3)_9]$		2,63	2,63	12	Ік L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub>	
$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$		2,61	2,61	12	Ік L <sub>3</sub> 3L <sub>2</sub>	
$(\text{NH}_4)_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$		2,54	2,70	2,67	12	Ік L <sub>3</sub> 5L <sub>2</sub>
		2,59	2,70	2,68	12	Ік L <sub>3</sub> 5L <sub>2</sub>
$(\text{NH}_4)_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$						
$(\text{NH}_4)_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,54	2,66	2,64	12	Ік L <sub>3</sub> 5L <sub>2</sub>	

Якщо D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> – середня відстань (Å) <Ln–O<sub>H<sub>2</sub>O</sub>>, <Ln–O<sub>NO<sub>3</sub></sub>>, <Ln–O>; Ік – ікосаедр

Дані про середні відстані Ln – O в рідкісноземельних нітратах лужних катіонів, обговорювані в роботі, добре узгоджуються з очікуваною тенденцією до зменшення відстаней Ln – O відповідно до лантанодного стиснення і до збільшення цих відстаней зі збільшенням координаційного числа для фіксованого іону РЗЕ. Відстані Ln – O (H<sub>2</sub>O), як правило, відносяться до числа найбільш коротких контактів у поліедрах. Цей факт можна пояснити виходячи з наявності конкуруючих взаємодій зі зв'язками типу Ln – O (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Координаційні поліедри складені, як правило, атомами кисню бідентатно координованих нітратогруп,



рідше в поєднанні з атомами кисню молекул води. У всіх розглянутих сполуках координаційні числа представників лантанодів церієвої підгрупи 12.

При узагальненні структурних даних лужних координаційних нітратів РЗЕ звертає на себе увагу надзвичайно обмежений асортимент координаційних поліедрів для таких високих КЧ РЗЕ. На рис. 3 приведено загальний вигляд виявлених типів ікосаедрів, що зустрічаються в структурах досліджуваних сполук. У випадках, коли вода не входить до складу координаційної сфери атома Ln, поліедри побудовані абсолютно однаково (рис. 3, а). Їх еквівалентність полягає в тому, що укорочені ребра O–O (загальні з NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-лігандами) займають одні й ті самі положення. Виняток становлять по одному з 2 незалежних поліедрів Ln у двох ізоструктурних сполуках Li<sub>3</sub>[Ln<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>]·3H<sub>2</sub>O (Ln – La, Nd) (рис. 3, б).

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 (рис. 3, в).

Аналіз розглянутих нами Ln-поліедрів дає підставу відзначити тенденцію РЗЕ в даному класі сполук до організації симетричного координаційного оточення. У ряді випадків, незважаючи на те, що іони Ln<sup>3+</sup> розташовуються у загальних позиціях, їх координаційні поліедри володіють принаймні однією некрystalографічною віссю симетрії 2 (див. табл. 3).

Приведені нижче дані з термографічного вивчення літєвих, натрієвих, калієвих координаційних нітратів рідкісноземельних елементів церієвої підгру-

пи (рис. 4, табл. 4) 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.

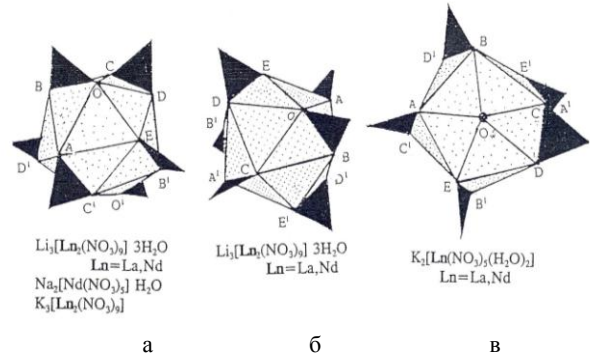
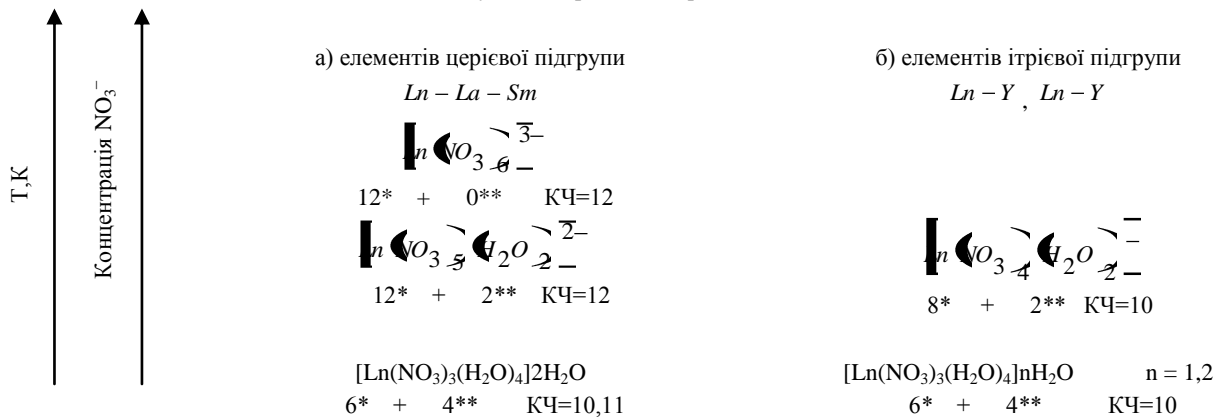


Рисунок 3 – Схематичне зображення та загальний вигляд Ln-ікосаедрів, виявлених у структурах літєвих, натрієвих, калієвих координаційних нітратів РЗЕ церієвої підгрупи

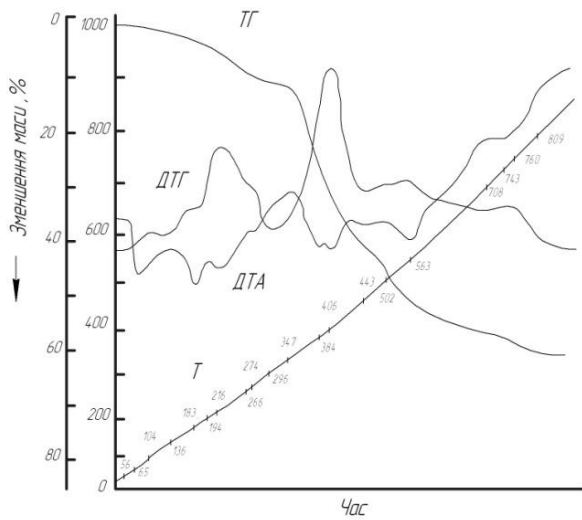
Це дає можливість прогнозувати поведінку застосованих потенціальних попередників в реальних технологічних системах в аналогічних умовах. Для порівняння й аналізу там же приводяться відомості про малі стабільність і термостійкість калієвих координаційних нітратів Y, Gd – Lu складу K[Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], що обумовлює обмеження в застосуванні такого виду прекурсорів у технологічних перетвореннях з метою модифікування властивостей цільових продуктів.

Схема поетапних процесів заміщення H<sub>2</sub>O на NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – групи в координаційній сфері Ln<sup>3+</sup> у водних розчинах при 25–100 °С

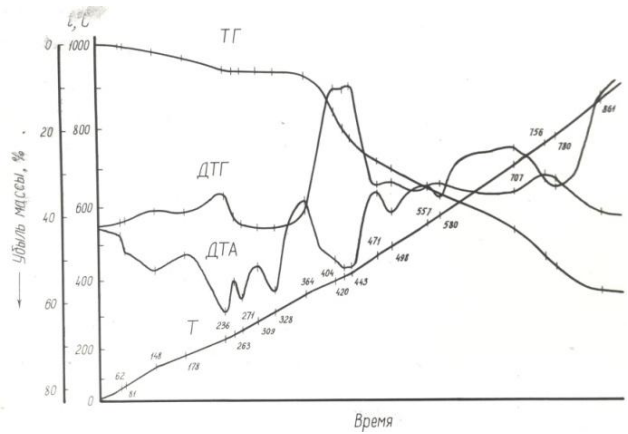


Примітка: \*,\*\* – число зв'язків Ln<sup>3+</sup> – O, відповідно з ONO<sub>2</sub> і з OH<sub>2</sub>;

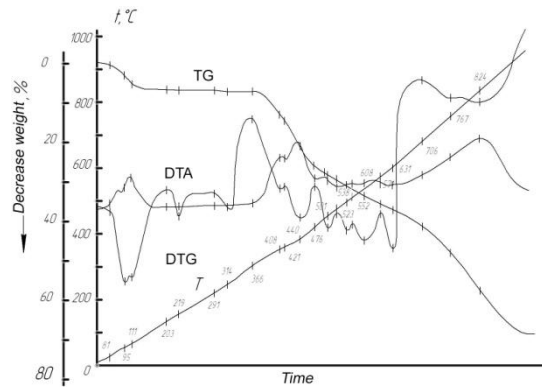
КЧ – координаційне число центрального іона Ln<sup>3+</sup> – комплексоутворювача



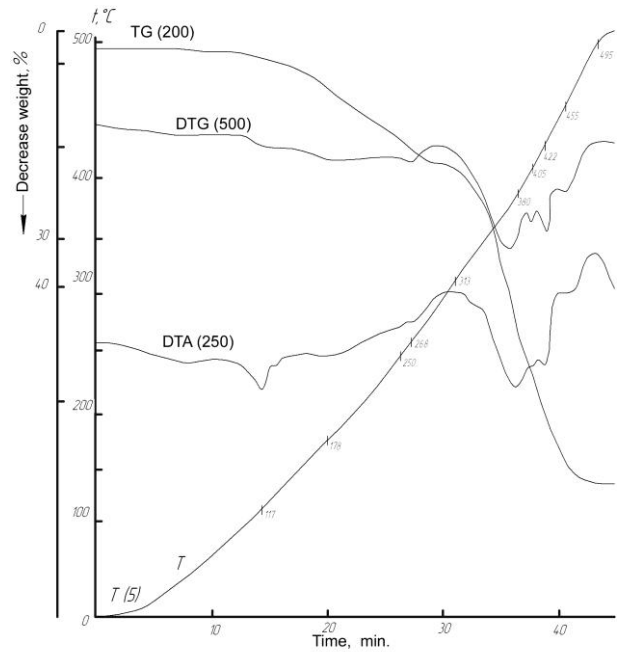
а)



б)



в)



д)

Рисунок 4 – Дериватограми:

а) –  $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; б) –  $\text{Na}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; в) –  $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ;  
 г) –  $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; д) –  $\text{K}[\text{Yb}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Ln – Y, Gd–Lu)

T – температурна крива; ДТА – диференціальна температурна крива; ТГ – термогравіметрична крива;  
 ДТГ – диференціальна термогравіметрична крива

Таблиця 4 – Значення температури виявлених ефектів під час термічної обробки представників встановлених груп лужних координаційних нітратів РЗЕ

Сполука; просторова група кристалів	Представники	Температурний інтервал формування, °С	Характер розчинності	Зневоднення	Плавлення у кристалізаційній воді	Поліморфні переходи	Плавлення безводної форми	Склад продуктів перетворення при 980°С
$\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кубіч.; $P2_13$	La – Sm	65-100	конгр.	65 183 216	183	—	274	$\text{LiLnO}_2$
$\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ монокл.; $P2_1/a$	La – Sm	50-100	конгр.	81 148 236	—	271	328	$\text{NaLnO}_2$
$\text{K}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ромбіч.; $Fdd2$	La – Nd	50-100	інконгр.	95,111	95	219	314	$\text{KLnO}_2, \text{Ln}_2\text{O}_3$
$\text{K}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ кубіч.; $P4_332$	La – Sm	50	конгр.	126	—	—	347	$\text{Ln}_2\text{O}_3$
$\text{K}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ приміт. ромбіч.; $P2_1cn$	Y, Gd - Lu	50-100	конгр.	138, 172	138	—	—	$\text{Ln}_2\text{O}_3$

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

**Вплив сформованих зразків-фотокатализаторів (зі структурою тришарового титанату  $\text{Me}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (Me–K; Ln–Nd) на кінетику окислення парів органічних речовин (на прикладі етанолу)**

Логічним практичним застосуванням й опробацією 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 анатазної фази  $\text{TiO}_2$  і подібних частинок з модифікованими властивостями їхнього поверхневого шару та послідуячого 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  $\text{TiO}_2$  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 [39, 40]).

На підготовчих стадіях термооброблення вихідних водно-суспензійних систем із заправкою компонентного складу розчинних нітратних попередників у співвідношенні, що відповідає утворенню тришарового перовскітоподібного титанату  $\text{Me}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Me}_2\text{O Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ , Me – Li, Na, K; Ln – La-Nd) відбувається видалення розчинника із пересиченого дисперсійного середовища, і згідно з вивченою політермічною діаграмою розчинності [11] (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 [41] встановлено, що перехід субмікронного порошку діоксиду титану з анатаза в рутил відбувається при 750–850 °С, а роль первинних елементів структури в таких дисперсних об'єктах грають частки порошку.

TiO<sub>2</sub> (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 слабко закристалізованих хімічно активних частинок подвійних оксидів MeLnO<sub>2</sub> (Me<sub>2</sub>O·Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [16]. При збільшенні енергії активації системи ( $t > 520$  °С) 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 перовскіподібних [42], в тій чи іншій мірі, катіоновпорядкованих тришарових оксидних структур Me<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 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<sub>2</sub>. Для сформованих композиційних фотокаталізаторів спостерігалось збільшення швидкості окислення субстрату в порівнянні з чистим TiO<sub>2</sub> (див. рис. 5). В результаті це призводило до зменшення часу видалення субстрату і інтермедіату з газової фази та зниження максимальної концентрації ацетальдегіду в останній.

**Примітка.** Тестове окислення субстратів парів органічних речовин (на прикладі етанолу) сформованими фотокаталізаторами здійснювали при опромінюванні бактерицидною лампою (254 нм, 8 Вт) статичним методом в лабораторній камері  $V_{\text{камери}} = 40$  дм<sup>3</sup>; при  $T = 292$  К, відповідно: а) при введенні великої імітуючої дози C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 2 мл (*дослід I*) в присутності TiO<sub>2</sub> анатазної модифікації, нанесеного на структуровану неткану основу та б) малих доз 0,1 мл (*дослід II*), 0,2 мл (*дослід III*) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH з наступним випаровуванням, в присутності функціонально-активної композиції K<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, нанесеної на сталеві листи і зволожені H<sub>2</sub>O. В досліді I покриття сформоване

висушуванням нанесеної на структуровану неткану основу водної субмікронної дисперсії TiO<sub>2</sub> анатазної модифікації; в досліді II, III композиційні покриття зі структурою K<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сформовані на листових сталевих носіях за двох стадійною процедурою нанесення і фіксування прекурсорів та наступним повільним нагріванням систем зі швидкістю 3-5 град. / хв. до 550°С і витримкою протягом 4 год.)

Швидкість окислення субстрату залежала від способу виготовлення покриття (див. рис. 6), 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<sub>2</sub> у вихідних заправках водно-суспензійних систем зразків з чистим діоксидом титану і зразків з застосованими модифікованими композиціями брали однакові.

Катіоновпорядковані тришарові композиційні матеріали K<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> за відповідних умов можуть виступати альтернативами TiO<sub>2</sub> анатазної модифікації, умовний питомий показник активності яких у 6,2 рази вищий у порівнянні з такою характеристикою діоксиду титану (рис. 5, табл. 5).

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.

Таблиця 5 – Оцінювання умовної активності зразків фотокаталізаторів:

I зразок – на основі TiO<sub>2</sub> (анатаз) і II зразок – на основі композиції тришарового оксиду K<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> у процесах розкладання етанолу (рис. 5, для ділянок з пропорційними трендами)

Катіоновпорядкований тришаровий K <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	TiO <sub>2</sub> (модифікація анатазу)
S=218 см <sup>2</sup>	S=395 см <sup>2</sup>
t = 18,8°С	t = 19,0°С
$\tau_{\Sigma} = 40$ хв.	$\tau_{\Sigma} = 128$ хв.
$\Delta\text{CO}_2 = 114$ ppm	$\Delta\text{CO}_2 = 108$ ppm
$v_{\text{сеп.}} = 2,85$ ppm / хв.	$v_{\text{сеп.}} = 0,84$ ppm / хв.
$v_{\text{сеп. акт.}} = 13,1 \cdot 10^{-3}$ ppm/см <sup>2</sup> ·хв.	$v_{\text{сеп. акт.}} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ ppm / см <sup>2</sup> ·хв.

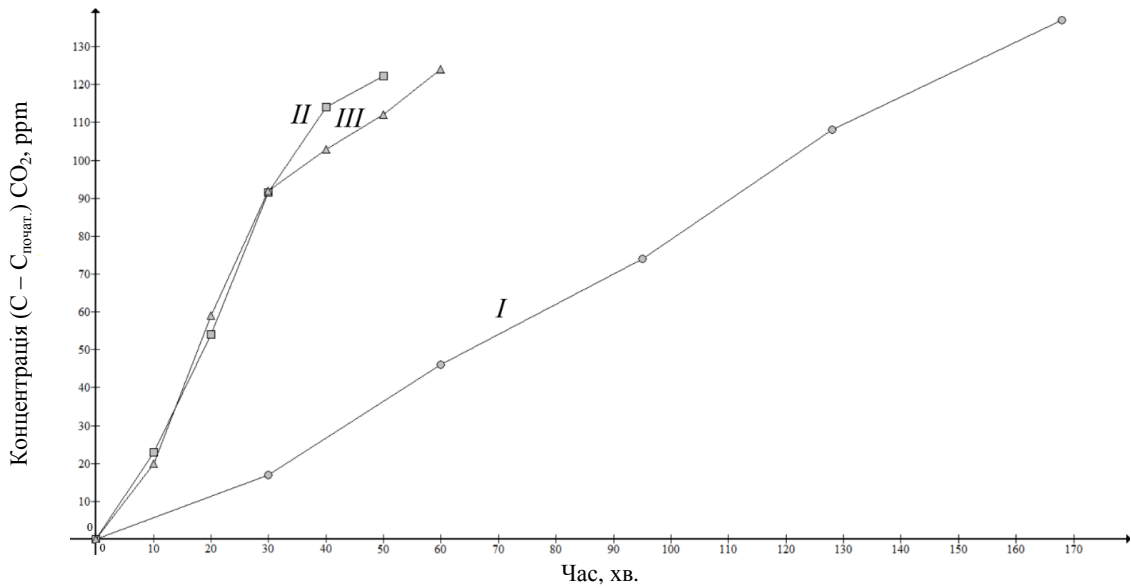


Рисунок 5 – Кінетика процесів окислення парів етанолу при ультрафіолетовому опроміненні фотокаталізаторів діоксиду титану (анатаз) (I) і композицій (II, III), модифікованих структурою шаруватих перовскітоподібних оксидів  $K_2Nd_2Ti_3O_4$

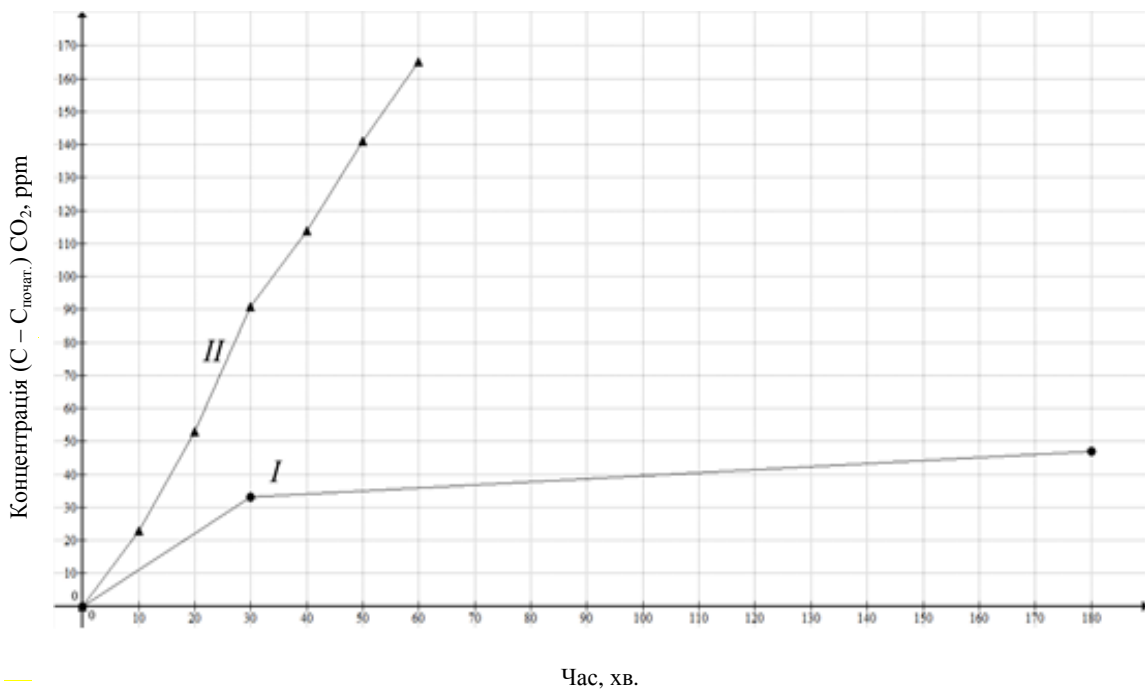


Рисунок 6 – Здатність зразків функціональних матеріалів розкласти органічні речовини ( $C_2H_5OH$ ) під впливом опромінення бактерицидною лампою при різних способах оброблення їх фотокаталітично активного покриття  
 I зразок –  $K_2Nd_2Ti_3O_4$  термічно сформований на сталевій основі  $S=218\text{ см}^2$  при  $370^\circ\text{C}$ ; II зразок –  $K_2Nd_2Ti_3O_4$  (при  $550^\circ\text{C}$ ).  
 Поверхні злегка змочені  $H_2O$ . Однаковий спосіб введення дози – 0,1 мл 96% розчину етанолу випаровуванням

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 висо-

кою рухливістю катіонів лужних металів. Такі їх властивості можуть знайти своє застосування в інноваційних областях науки, техніки, енергетики, електроніки, екології (див. рис. 5, табл. 5).

Отримані авторами емпіричні дані з можливості запровадження активації способів очищення повітря

на основі нових фотокаталітично активних шаруватих перовскітоподібних оксидних матеріалів  $M_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $M - Li, Na, K; Ln - La, Nd$ ), створюваними методами «м'якої» хімії, результати власних попередніх напрацювань [див. 43] з моніторингу активності внеску  $CO_2$  в повітряний простір реальних окремих приміщень складовими їх компонентами – людьми, адсорбуючими поверхнями споруд та інтер'єру, зонами з деструктивними процесами фотокаталітичного і термічного окислення легколетких органічних речовин, наявними рослинами, іншими стають необхідними передумовами для аудиту й розроблення адекватної моделі тако-

го досліджуваного об'єкту управління, формулювання постановки технічного завдання на проектування й розроблення для нього адаптивної системи підтримання мікроклімату, програмного забезпечення з можливістю регулювання співвідношення припливно-рециркуляційних повітряних потоків – адсорбційною і фотокаталітичною обробкою (як сонячним, так і штучним випромінюванням), тепловою дією комбінованих джерел енергії та з використанням композиційних  $TiO_2$ -вмісних матеріалів, їх модифікацій (як приклад, див. рис. 7); багатофункціональних комплексів з регенеруванням.

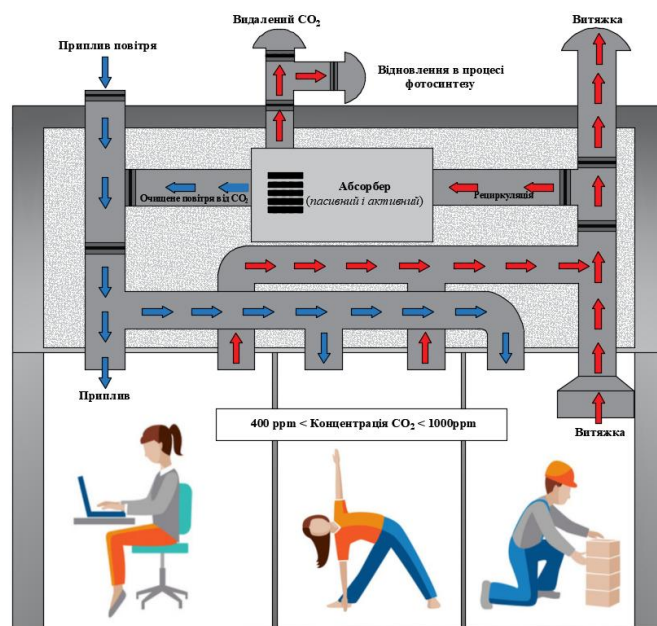


Рисунок 7 – Можлива схема побудови комплексної адаптивної системи повітропостачання з додатковим облаштуванням припливного і витяжного каналів відсікаючими клапанами, одночасним очищенням регенеративних повітряних потоків пасивними (активними) функціональними вузлами та запровадженням безперервних систем моніторингу й управління об'єктами

Одержані напрацювання відкривають напрями пошуку для створення сучасних систем виділення, очищення, регенерування, акумулювання, зберігання  $CO_2$ , його часткового чи повного відновлення; покращення їх технічних можливостей і характеристик з використанням інноваційних рішень. Можуть стати необхідним науковим фундаментом для інженерних узагальнень.

### Висновки

1. Результати дослідження свідчать, що процеси одержання оксидних РЗЕ-вмісних 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 лантаноїдів 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.

#### Список літератури

1. Мазуренко Е.А., Герасемчук А.И., Трунова Е.К. и др. Координационные соединения металлов – прекурсоры функциональных материалов. *Укр. хим. журн.* 2004. Т. 70, № 7. С. 32–37.
2. Zhang Q., Schmidt N., Lan J. et al. A facile method for the synthesis of the  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  solid state electrolyte. *Chem. Com.* 2014. Vol. 50. P. 5593–5596.
3. Гавриленко О.М., Пашкова О.В., Білоус А.Г. Кристалохімічні особливості та властивості  $\text{Li}^+$ ,  $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміщених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіту. *Укр. хим. журн.* 2005. Т. 71, № 8. С. 73–77.
4. Фортальнова Е. А., Гавриленко О.Н., Белоус А.Г. и др. Литий-проводящие оксиды: синтез, структура, электропроводящие свойства. *Рос. хим. журн.* 2008. Т. LII, № 5. С. 43–51.
5. Гавриленко О.М. Літій-провідні матеріали на основі ніобатів і танталатів лантану: синтез, структура, властивості. *Укр. хим. журн.* 2004. Т. 70, № 9. С. 31–34.
6. Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков. *Укр. хим. журн.* 2008. Т. 74, № 1. С. 3–21.
7. Пат. 2440292 С 2 RU, С 01 В 3/18 Способ получения перовскитов / Яковлева И.С., Исупова Л.А. (RU); заявка 2009149781/05; заявл. 31.12.2009; опубл. 20.01.2012. Бюл. № 2, 19 с.
8. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chemistry of Materials*. 2002. Vol. 14, no. 4. P. 1455–1471.
9. Родионов И.А., Силуков О.И., Зверева И.А. Исследование фотокаталитической активности слоистых оксидов  $\text{ALnTiO}_4$  (A = Na, Li, H). *Журнал общей химии*. 2012. № 4. С. 548–555.
10. Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Коробко Б.О. Фізико-хімічне охарактеризування координаційних нітратів РЗЕ і лужних металів – прекурсорів оксидних поліфункціональних матеріалів. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2018. № 39 (1315). С. 3–13. doi: 10.20998/2079-0821.2018.39.01.
11. Dryuchko O., Storozhenko D., Vigdorichik A., Bunyakina N., Ivanytska I., Kytaihora K., Khaniukov V. Features of transformations in REE-containing systems of nitrate precursors in preparatory processes of formation of multifunctional oxide materials. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2019. Vol. 72(1). P. 199–214. doi:10.1080/15421406.2018.1542066
12. Pat. CN. 102382490A. Preparation and application of a hydrophilic self-cleaning coating with photocatalytic activity: Zhang Xianhong, Zhang Anji, Zhang Haiyin, Luo Jihe, Chen Lily. - Claimed. 30.08.2011; publ. 23.03.2012.
13. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *American Chemical Society. Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 14493–14586.
14. Murray J., Wriedt H. The O–Ti (oxygen-titanium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1987. Vol. 8 (2). P. 148–165.
15. Fujishima A., Zhang X., Tryck D.A.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008. Vol. 63(12). P. 515–582.
16. Кудренко Е.О., Шмытько И.М., Струкова Г.К. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолитиза растворителя. *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. Вып. 5. С. 924–930.
17. Родионов И. А., Зверева И.А. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в практически значимых химических реакциях. *Усп. хим.* 2016. Т. 85, № 3. С. 248–279; *Russian Chem. Reviews*. 2016. Т. 85, № 3. С. 248–279.
18. Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*. 1986. Vol. 22, no. 1. P. 43–51.
19. Masato Machida, Kaori Miyazaki, Shigenori Matsushima and Masao Arai Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates,  $\text{MLnTa}_2\text{O}_7$  (M = Cs, Rb, Na, and H; Ln = La, Pr, Nd, and Sm). *J. Mater. Chem.* 2003. Vol.13. P. 1433–1437.
20. Gopalakrishnan J., Sivakumar T., Ramesha K. et al. Transformations of Ruddlesden-Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions. *Chem. Phys.* 2000. Vol. 9. P. 6237–6241.
21. Schaak R. E., Mallouk T.E.  $\text{KLnTiO}_4$  (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy): A New Series of Ruddlesden–Popper Phases Synthesized by Ion-Exchange of  $\text{HLnTiO}_4$ . *J. Solid State Chem.* 2001. Vol. 161(2). P. 225–232.
22. Zhu W. J., Feng H.H., Hor P.H. Synthesis and characterization of layered titanium oxides  $\text{NaRTiO}_4$  (R = La, Nd and Gd). *Mater. Res. Bull.* 31(1). P.107–111.
23. Richard M., Brohan L., Tournoux M. Synthesis, characterization, and acid exchange of the layered perovskites  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (A = Na, K). *J. Solid State Chem.* 1993. Vol. 112. P. 345–354.
24. Gopalakrishnan J., Bhat V.  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (A = potassium or rubidium; Ln = lanthanum or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange. *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26(26). P. 4299–4301.
25. Utkina T., Chislov M., Silyukov O., Burovikhina A., Zvereva I. TG and DSC investigation of water intercalation and protonation processes in perovskite-like layered structure of titanate  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. Vol. 125. P. 281–287.
26. Патент РФ № 2478413 C1 МПК B01D 21/06 B01J 21/08 B01J 21/18 B01J 23/38 B01D 53/86 C02F 1/30. Композитный фотокатализатор для очистки воды и воздуха / Д.В. Козлов, Д.С. Селицев, П.А. Колинко, Е.А. Козлова. – Заявл. 01.08.2011; Опубл. 10.04.2013, Бюл. 10. – 12 с.
27. Kato M., Kajita T., Hanakago R. et al. Search for new superconductors by the intercalation into layered perovskites. *Phys. C Supercond.* 2006. Vol. 445. P. 26–30.
28. Thangadurai V., Subbanna G.N., Gopalakrishnan J.  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd): a novel series of defective Ruddlesden-Popper phases formed by topotactic dehydration of  $\text{HLnTiO}_4$ . *J. Chem. Commun.* 1998. Vol. 7. P. 1299–1300.
29. Ranmohotti, K.G.S., Josepha, E., Choi, J. et al. Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties. *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23(4). P. 442–460.
30. Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Коробко Б.О., Іваницька І.О., Пашенко А.М. Особливості перетворень в РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у підготовчих процесах формування перовскітоподібних оксидних матеріалів. *Вісник національного технічного університету «ХПІ», серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2016. № 22(1194). С. 63–71.

31. Rodionov I.A., Silyukov O.I., Utkina T.D., Chislov M.V., Sokolova Yu.P. & Zvereva I.A. Photocatalytic properties and hydration of perovskite-type layered titanates  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd). *Russian Journal of General Chemistry*. 2012. Vol. 82(7). P. 1191–1196.
32. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. *Основы физико-химического анализа*. Москва: Наука, 1976. 503 с.
33. Горощенко Я. Г. *Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем*. Киев: Наукова думка, 1978. 490 с.
34. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. *Руководство по аналитической химии редких элементов*. Москва: Химия, 1978. 432 с.
35. Крешков А.П. *Основы аналитической химии. Количественный анализ*. Москва: Химия, 1976, кн. 2. 480 с.
36. Storozhenko D.O., Dryuchko O.G., Bunyakina N.V., Ivanytska I.O. Phase Formation in REE-Containing Water-Salt Systems at the Preparatory Stages of the Multicomponent Oxide Functional Materials Formation. *Innovations in Corrosion and Materials Science*. 2015. Vol. 5. No. 2. P. 80–84.
37. Vigdorichik A.G., Malinovskiy Yu.A., Dryuchko A.G. et al. Nizkotemperaturnoye rentgenostrukturnoye issledovaniye kaliy-neodimovykh nitratov  $K_3[Nd_2(NO_3)_9]$  i  $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$  [Low-temperature X-ray structure analysis of potassium-neodymium nitrates  $K_3[Nd_2(NO_3)_9]$  and  $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$ ]. *Crystallography*. 1992. Vol. 37. Iss. 4. P. 882–888.
38. Eriksson B., Larsson L.O., Niinisto L. et al. Crystal and molecular structure of potassium diaquapentanitratolanthanate (III). *Acta Chem. Scand.* 1980. A 34. No. 8. P. 567–572.
39. Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Appl. Catal.* 2006. Vol. 315. P. 1–17.
40. Avila P., Montes M., Miró E.E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chem. Eng. J.* 2005. Vol. 109. P. 11–36.
41. Cromer D.T., Herrington K. The structures of anatase and rutile. *Journal American Chemical Society*. 1955. Vol. 77. № 18. P. 4708–4709.
42. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chemistry of Materials*. 2002. Vol. 14. No. 4. P. 1455–1471.
43. Storozhenko D., Dryuchko O., Golik Yu., Kytaihora K. et al. Monitoring activity of the CO<sub>2</sub> emission objects system components in formation of the air mass in individual closed premises. *Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering*. 2019. No. 2(53). P. 157–170. doi.org/10.26906/znp.2019.53.1907.
5. Fortal'nova E.A., Gavrilenko O.N., Belous A.G. i dr. Litijprovodjavie oksidy: sintez, struktura, jelektroprovodjavie svojstva [Lithium conductive oxides: synthesis, structure, electrically conducting properties]. *Ros. chem. journal*. 2008, vol. LII, no. 5, pp. 43–51.
6. Belous A.G. Slozhnye oksidy metallov dlja sverhvysokochastotnyh i vysokopronicaemyh dijelektrikov [Complex metal oxides for super-high-frequency and high-permeability dielectrics]. *Ukr. chem. journal*. 2008, vol. 74, no. 1, pp. 3–21.
7. Pat. RU 2440292 S 2, C 01 B 3/18 Sposob polucheniya perovskitov [Method for obtaining perovskites]. Yakovleva I.S., Isupova L.A. (RU); application 2009149781/05; claimed. 31.12.2009; publ. 20.01.2012. Bul. no. 2, 19 p.
8. Schaak, R.E., Mallouk, T.E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chemistry of Materials*. 2002, vol. 14, no. 4, pp. 1455–1471.
9. Rodionov I.A., Siljukov O.I., Zvereva I.A. Issledovanie fotokataliticheskoy aktivnosti sloistykh oksidov  $ALnTiO_4$  (A = Na, Li, H) [Investigation of the photocatalytic activity of layered oxides  $ALnTiO_4$  (A = Na, Li, H)]. *Journal of General Chemistry*. 2012, no. 4, pp. 548–555.
10. Drjuchko O. G., Storozhenko D. O., Bunjakina N. V. ta in. Fizikohimichne oharakterizuvannya koordinacijnih nitrativ RZE i luzhnih metaliv – prekursoriv oksidnih polifunkcional'nih materialiv. [Physico-chemical characterization of coordination nitrates of REE and alkali metals – precursors of oxide polyfunctional materials]. *Bulletin of the NTU «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*, 2018, vol. 39 (1315), pp. 3–13. doi: 10.20998 / 2079-0821.2018.39.01.
11. Dryuchko, O., Storozhenko, D., Vigdorichik, A., Bunyakina, N., Ivanytska I. et al. Features of transformations in REE-containing systems of nitrate precursors in preparatory processes of formation of multifunctional oxide materials. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2019, vol. 672(1), pp. 199–214. doi:10.1080/15421406.2018.1542066
12. Pat. CN. 102382490A. Preparation and application of a hydrophilic self-cleaning coating with photocatalytic activity.: Zhang Xianhong, Zhang Anji, Zhang Haiyin, Luo Jihe, Chen Lily. – Claimed. 30.08.2011; publ. 23.03.2012.
13. Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S. et al.: Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *American Chemical Society. Chem. Rev.* 2016, vol. 116, pp. 14493–14586.
14. Murray, J. and Wriedt, H. The O– Ti (oxygen-titanium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1987, vol. 8(2), pp. 148–165.
15. Fujishima, A., Zhang, X. and Trykc, D.A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008, vol. 63(12), pp. 515–582.
16. Kudrenko E. O., Shmyt'ko Y. M., Strukova H. K. Struktura prekursorov slozhnykh oksidov RZEH, poluchennykh metodom termoliza rastvoritelya. [Structure of the precursors of the complex oxides rare-earth elements, obtained by the method of the thermolysis of the solvent]. *Fyzyka tverdoho tela*. 2008, vol. 50, no. 5, pp. 924–930.
17. Rodionov I.A., Zvereva I.A. Fotokataliticheskaja aktivnost' sloistykh perovskitopodobnykh oksidov v prakticheski znachimykh himicheskikh reakcijah [Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically significant chemical reactions]. *Advances in chemistry*. 2016, vol. 85, no. 3, pp. 248–279; *Russian Chem. Reviews*. 2016, vol. 85, no. 3, pp. 248–279.
18. Lagaly, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*. 1986, vol. 22, no. 1, pp. 43–51.
19. Masato Machida, Kaori Miyazaki, Shigenori Matsushima and Masao Arai Photocatalytic properties of layered perovskite

#### References (transliterated)

1. Mazurenko E.A., Gerasemchuk A.I., Trunova E.K. i dr. Koordinacionnye soedinenija metallov – prekursori funkcional'nyh materialov [Coordination compounds of metals - precursors of functional materials]. *Ukr. chem. journal*. 2004, vol. 70, no. 7, pp. 32–37.
2. Belous A.G. Nekotorye tendencii razvitija funkcional'nyh materialov na osnove slozhnykh oksidnykh system [Some trends in the development of functional materials based on complex oxide systems]. *Ukr. chem. journal*. 2009, vol. 75, no. 7, pp. 3–14.
3. Zhang, Q., Schmidt, N., Lan, J. et al. A facile method for the synthesis of the  $Li_{0.3}La_{0.5}TiO_3$  solid state electrolyte. *Chem. Com.* 2014, vol. 50, pp. 5593–5596.
4. Gavrilenko O.M., Pashkova O.V., Bilous A.G. Kristalohimichni osoblivosti ta vlastivosti  $Li^+$ ,  $\{Na^+, K^+\}$ -zamiwennyh niobativ lantanu i strukturoju defektnogo perovskitu [Crystallochemical properties and properties of  $Li^+$ ,  $\{Na^+, K^+\}$ -substituted niobates of lanthanum and the structure of defective perovskite]. *Ukr. chem. journal*. 2005, vol. 71, no. 8, pp. 73–77.



- tantalates,  $M\text{LnTa}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Cs, Rb, Na, and H; Ln} = \text{La, Pr, Nd, and Sm}$ ). *J. Mater. Chem.* 2003, vol. 13, pp. 1433–1437.
20. Gopalakrishnan, J., Sivakumar, T., Ramesha, K. et al. Transformations of Ruddlesden-Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions. *Chem. Phys.* 2000, vol. 9, pp. 6237–6241.
  21. Schaak, R. E., Mallouk, T. E.  $\text{KLnTiO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy}$ ): A New Series of Ruddlesden–Popper Phases Synthesized by Ion-Exchange of  $\text{HLnTiO}_4$ . *J. Solid State Chem.* 2001, vol. 161(2), pp. 225–232.
  22. Zhu, W. J., Feng, H. H., Hor, P. H. Synthesis and characterization of layered titanium oxides  $\text{NaRTiO}_4$  ( $R = \text{La, Nd and Gd}$ ). *Mater. Res. Bull.* 1996, vol. 31(1), pp. 107–111.
  23. Richard, M., Brohan, L., Tournoux, M. Synthesis, characterization, and acid exchange of the layered perovskites  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $A = \text{Na, K}$ ). *J. Solid State Chem.* 1993, vol. 112, pp. 345–354.
  24. Gopalakrishnan, J., Bhat, V.  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $A = \text{potassium or rubidium; Ln} = \text{lanthanum or rare earth}$ ): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange. *Inorg. Chem.* 1987, vol. 26(26), pp. 4299–4301.
  25. Utkina, T., Chislov, M., Silyukov, O., Burovikhina, A., Zvereva, I. TG and DSC investigation of water intercalation and protonation processes in perovskite-like layered structure of titanate  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2016, vol. 125, pp. 281–287.
  26. Patent RF no. 2478413 C1 IPC B01D 21/06 B01J 21/08 B01J 21/18 B01J 23/38 B01D 53/86 C02F 1/30. Композитный фотокатализатор для очистки воды и воздуха. [Composite photocatalyst for water and air purification] / D.V. Kozlov, D.S. Selishchev, P.A. Kolinko, E.A. Kozlov. – claimed. 08.01.2011; publ. 04.10.2013, Bul. 10. – 12 p.
  27. Kato, M., Kajita, T., Hanakago, R. et al. Search for new superconductors by the Li intercalation into layered perovskites. *Phys. C Supercond.* 2006, vol. 445, pp. 26–30.
  28. Thangadurai, V., Subbanna, G. N. & Gopalakrishnan, J.  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$ ): a novel series of defective Ruddlesden-Popper phases formed by topotactic dehydration of  $\text{HLnTiO}_4$ . *J. Chem. Commun.* 1998, vol. 7, pp. 1299–1300.
  29. Ranmohotti, K.G.S., Josepha, E., Choi, J. et al. Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties. *Adv. Mater.* 2011, vol. 23(4), pp. 442–460.
  30. Dryuchko O.G., Storozhenko D.O., Bunyakina N.V., Korobko B.O., Ivanytska I.O., Pashchenko A.M. Особливості перетворення в RZE-вмісних системах нітратних прекурсорів у підготовчих процесів формування перовскитоподібних оксидних матеріалів. [Peculiarities of transformations in REE-containing systems of nitrate precursors in preparatory processes of perovskite-like oxide materials formation]. *Bulletin of the NTU «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology.* 2016, vol. 22 (1194), pp. 63–71.
  31. Rodionov I.A., Silyukov O.I., Utkina T.D. et al. Photocatalytic properties and hydration of perovskite-type layered titanates  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $A = \text{Li, Na, K; Ln} = \text{La, Nd}$ ). *Russian Journal of General Chemistry.* 2012, vol. 82(7), pp. 1191–1196.
  32. Anosov, V.Ya., Ozerova, M.I., Fialkov, Yu.Ya. *Osnovy fiziko-himicheskogo analiza* [Basics of Physical and Chemical Analysis]. Moscow, Nauka Publ. 1976. 503 p.
  33. Goroshchenko, Ya.G. Fiziko-himicheskij analiz gomogennyh i geterogennyh sistem [Physical and Chemical Analysis of homogenous and heterogenous systems]. Kiev, Naukova dumka Publ. 1978. 490 p.
  34. Busev, A.I., Tiptsova, V.G., Ivanov, V.M. Rukovodstvo po analiticheskoy himii redkih jelementov. [Management on analytical chemistry of rare elements]. Moscow, Chemistry Publ. 1978. 432 p.
  35. Kreshkov A.P. Osnovy analiticheskoy himii. Kolichestvennyj analiz. [Fundamentals of Analytical Chemistry. Quantitative analysis]. Moscow, Chemistry Publ., book. 2. 1976. 480 p.
  36. Storozhenko, D.O., Dryuchko, O.G., Bunyakina, N.V., Ivanytska, I.O. Phase Formation in REE-Containing Water-Salt Systems at the Preparatory Stages of the Multicomponent Oxide Functional Materials Formation. *Innovations in Corrosion and Materials Science.* 2015, vol. 5, no. 2, pp. 80–84.
  37. Vigdorichik, A.G., Malinovskiy, Yu.A., Dryuchko, A.G. et al. Nizkotemperaturnoye rentgenostrukturnoye issledovaniye kaliy-neodimovykh nitratov  $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$  i  $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$  [Low-temperature X-ray structure analysis of potassium-neodymium nitrates  $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$  and  $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ]. *Kristallografiya* [Crystallography]. 1992, vol. 37, no. 4, pp. 882–888.
  38. Eriksson, B., Larrson, L.O., Niinisto, L. et al. Crystal and molecular structure of potassium diaquapentanitratoanthanate (III). *Acta Chem. Scand.* 1980, A 34, no. 8, pp. 567–572.
  39. Meille, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Appl. Catal.* 2006, A 315, pp. 1–17.
  40. Avila, P.; Montes, M.; Miró, E.E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chem. Eng. J.* 2005, vol. 109, pp. 11–36.
  41. Cromer, D.T., Herrington, K. The structures of anatase and rutile. *Journal American Chemical Society.* 1955, vol. 77, no. 18, pp. 4708–4709.
  42. Schaak, R.E., Mallouk, T.E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chemistry of Materials.* 2002, vol. 14, no. 4, pp. 1455–1471.
  43. Storozhenko, D., Dryuchko, O., Golik, Yu., Kytaihora, K., Gornitsky, I., Misko, A. Monitoring activity of the  $\text{CO}_2$  emission objects system components in formation of the air mass in individual closed premises. *Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering.* 2019, no. 2(53), pp. 157–170. doi.org/10.26906/znp.2019.53.1907.

Надійшла (received) 17.08.2021

### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Дрючко Олександр Григорович (Дрючко Александр Григорьевич, Dryuchko Oleksandr Grigorovich)** – кандидат хімічних наук, доцент, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», доцент кафедри автоматичної електроніки та телекомунікацій, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2157-0526>; e-mail: [dog.chemistry@gmail.com](mailto:dog.chemistry@gmail.com).

**Бунякіна Наталія Володимирівна (Бунякина Наталья Владимировна, Bunyakina Natalia Volodymyrivna)** – кандидат хімічних наук, доцент, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», доцент кафедри хімії і фізики, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4241-5127>; e-mail: [n.bunyakina@gmail.com](mailto:n.bunyakina@gmail.com).

**Коробко Богдан Олегович (Коробко Богдан Олегович, Korobko Bogdan Olegovich)** – доктор технічних наук, доцент, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», проректор з науково-педагогічної та навчальної роботи, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9086-3904>; e-mail: [korobko@nupp.edu.ua](mailto:korobko@nupp.edu.ua).

**Шефер Олександр Віталійович (Шефер Олександр Віталєвич, Shefer Oleksandr Vitaliyovych)** – доктор технічних наук, доцент, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», завідувач кафедри автоматики, електроніки та телекомунікацій, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3415-349X>; e-mail: [avs075@ukr.net](mailto:avs075@ukr.net).

**Китайгора Катерина Олегівна (Китайгора Катерина Олеговна, Kytaihora Kateryna Olegivna)** – Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», магістр, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3752-0865>; e-mail: [katerynakytaih@gmail.com](mailto:katerynakytaih@gmail.com).

**Іваницька Ірина Олександрівна (Иваницкая Ирина Александровна, Ivanytska Iryna Oleksandrivna)** – кандидат хімічних наук, доцент, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», доцент кафедри хімії і фізики, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1148-316X>; e-mail: [irina.ivanytska@gmail.com](mailto:irina.ivanytska@gmail.com).