УДК 546.41'42'654'824'72

## Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак

## ОДЕРЖАННЯ ТА ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ П'ЯТИШАРОВИХ ФАЗ І СПОЛУК $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ( $A^{II}$ = Ca, Sr, 0 < x < 1) ІЗ СИСТЕМ СУМІСНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИКАРБОНАТІВ

Встановлено існування неперервного ряду п'ятишарових перовскітоподібних фаз складу  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}$ -Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> ( $A^{II}$  = Ca, Sr, 0<x<1) та досліджено механізм їх синтезу із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Показано, що він не залежить від складу фаз і включає стадії утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів. На прикладі сполуки La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> показано, що при синтезі товстоблочних ( $n \ge 5$ ) сполук типу  $A_n B_n O_{3n+2}$  склад проміжних оксидних кристалічних фаз і характер їх фазових перетворень залежать від хімічної природи осаджувача.

Наявність у представників сімейства оксидних сполук типу  $A_n B_n O_{3n+2}$  (A = Ca, Sr, La–Sm, Na, Cd, Pb; B = Ti, Nb, Ta, Al, Cr, Ga, Fe, Sc) з ша-

руватою перовскітоподібною структурою (ШПС) комплексу електрофізичних, каталітичних і нелінійно-оптичних властивостей дає підстави для

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, 2007

віднесення їх до перспективних неорганічних матеріалів сучасної техніки [1—3].

У порівнянні з традиційною керамічною технологією одержання оксидних сполук метод сумісного осадження виділяється рядом незаперечних переваг, а саме: низькі температури синтезу, високий ступінь гомогенності, дисперсності та стехіометричності кінцевого продукту, а також висока відтворюваність властивостей одержуваних зразків.

Дослідженню механізмів утворення індивідуальних сполук типу  $A_n B_n O_{3n+2}$  з гомогенних систем сумісноосаджених компонентів (СОК) присвячений ряд робіт [4—10]. В них установлено, що утворення тонкоблочних ( $n \le 4$ ) сполук типу А<sub>*n*</sub>В<sub>*n*</sub>О<sub>3*n*+2</sub> може відбуватись як за одностадійним бездифузійним механізмом з "вибуховою" кристалізацією кінцевого продукту, так і включати додаткову стадію твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних продуктів кристалізації СОК [4 —7]. Синтез товстоблочних сполук типу  $A_n B_n O_{3n+2}$ з ШПС (CaLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, SrLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub>,  $Ca_5TiNb_4O_{17}$ ,  $Sr_5TiNb_4O_{17}$  (n=5),  $Ca_2La_4Ti_6O_{20}$  (n= 6)) з СОК відбувається ступінчато, з утворенням проміжних кристалічних фаз із структурою перовскіту і фаз із ШПС з меншим (n=4) числом шарів октаедрів ВО<sub>6</sub> у перовскітоподібному блоці [8— 10]. Спосіб перетворення проміжної кристалічної фази в кінцеву сполуку А<sub>n</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub> залежить від типу структури цієї фази.

Оскільки одним із найчастіше використовуваних способів регулювання характеристик оксидних сполук є ізоморфне заміщення атомів в їх кристалічних гратках, безсумнівний практичний інтерес становить дослідження особливостей синтезу як індивідуальних оксидних сполук, так і твердих розчинів на їх основі. Однак детальне дослідження механізмів утворення ізоморфнозаміщених товстоблочних ( $n \ge 5$ ) фаз загального складу  $A_n B_n O_{3n+2}$  з СОК до теперішнього часу проведено лише для системи Ca<sub>5</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>17</sub>--- $Sr_5TiNb_4O_{17}$  [10].

Мета даної роботи — визначення області існування залізовмісних п'ятишарових фаз і сполук в системах CaLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>—La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> і SrLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> —La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> та дослідження механізму їх синтезу із сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК). Як вихідні в роботі використані водні розчини Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> марок х.ч. СОГК одержували в амонійно-карбонатному буферному розчині з pH  $\approx$  9. Прожарювання висушеної при 373 К шихти СОГК проводилося шляхом послідовної (початкова температура 870 К, крок 100 К) або "ударної" (внесення в пічб нагріту до 1670 К) термообробки. Рентгенографічні дослідження полікристалічних зразків проведені на дифрактометрі ДРОН-3 (Си $K_{\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр).

Дані рентгенофазового аналізу прожарених шляхом "ударної" термообробки (373 К  $\rightarrow$  1670 К, 2 год) зразків шихти СОГК із співвідношеннями A<sup>II</sup>: La: Ti: Fe = (1 - x): (4 + x): (5 - x): x (A<sup>II</sup> = Ca, Sr,  $0 \le x \le 1$ ) показали, що за таких умов у досліджуваних системах CaLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>—La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> і SrLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>—La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> утворюється лише одна область фаз загального складу A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>-Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> із п'ятишаровою ШПС. Рентгенограми зазначених фаз виявилися близькими до рентгенограм A<sup>II</sup>La<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (A<sup>II</sup> = Ca, Sr) та La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> і були проіндексовані у ромбічній сингонії. Погасання, що спостерігаються на рентгенограмах фаз A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub>, вказують на належність їх кристалічної структури до однієї із можливих просторових груп *Ртпп* або *P2nn*. Лінійний характер залежностей періодів та об'ємів елементарних комірок фаз A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>-



Рис. 1. Залежності періодів та об'ємів елементарних ромбічних комірок фаз систем CaLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>—La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> і SrLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>—La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> від складу (синтез фаз та сполук  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ , здійснений шляхом "ударної" термообробки).

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2007. Т. 73, № 1

Температурні інтервали фазових перетворень\* при послідовній термообробці шихти СОГК  $A^{II}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ), La, Ti, Fe із співвідношенням  $A^{II}$ : La : Ti : Fe = (1 - x) : (4 + x) : (5 - x) : x

x	<i>T</i> (1), K	<i>T</i> (2), К	<i>T</i> (3), K	<i>T</i> (4), K
	$A^{II} = Ca$			
x = 0 [8]	1070 < T < 1470	1370 < T < 1520	1370 < T < 1520	T > 1470
x = 0.25	$1070 \le T < 1270$	1170 < T < 1470	1170 < T < 1470	T>1370
x = 0.5	$1070 \le T < 1270$	1170 < T < 1370	1170 < T < 1370	T>1270
x = 0.75	$1070 \le T < 1170$	1070 < T < 1370	1070 < T < 1370	T>1270
x = 1.0	$1070 \le T < 1170$	1070 < T < 1370	1070 < T < 1370	T>1270
	$A^{II} = Sr$			
x = 0 [9]	$1070 \le T < 1270$	1170 < T < 1470	1170 < T < 1470	T > 1370
x = 0.25	$1070 \le T < 1270$	1170 < T < 1470	1170 < T < 1470	T>1370
x = 0.5	$1070 \le T < 1270$	1170 < T < 1470	1170 < T < 1470	T > 1370
x = 0.75	$1070 \le T < 1270$	1170 < T < 1370	1170 < T < 1370	T>1270
x = 1.0	$1070 \leq T < 1170$	1070 < T < 1370	1170 < T < 1370	T > 1270

\* Хімічні реакції, які відображають фазові перетворення при температурах T(1), T(2), T(3), T(4), наведені на схемі утворення п'ятишарових фаз і сполук  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  з СОГК.



Рис. 2. Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ( $\tau$ =2 год) ізотермічної термообробки шихти СОГК із співвідношеннями  $A^{II}$ : La : Ti : Fe = = (1 – x) : (4 + x) : (5 – x) : x ( $A^{II}$  = Ca, Sr) ( $\bullet$  – оксикарбонати лантану, О — фаза із структурою дефектного перовскіту + фаза на основі La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, О — фаза зі структурою перовскіту (ПС) + фаза з чотиришаровою ШПС на основі La<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>14</sub> + фаза зі структурою ПС, О — фаза з чотиришаровою ШПС на основі La<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>14</sub> + фаза з ї'ятишаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + фаза зі структурою ПС, О — фаза з п'ятишаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + фаза зі структурою ПС, О — фаза з п'ятишаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + фаза зі структурою ПС, О — фаза з п'ятишаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + фаза зі структурою ПС, О — фаза з п'ятишаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + фаза зi структурою ПС, О — фаза з п'ятишаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + фаза зi структурою ПС, О — фаза з п'ятишаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + фаза зi структурою ПС, О — фаза з п'ятишаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + домішка фази з чотиришаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + домішка фази з чотиришаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + домішка фази з чотиришаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + домішка фази з чотиришаровою ШПС на основі A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + домішка фази з чотиришаровою ШПС на основі А<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> + домішка фази з структурою ПС, О — фаза А<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> з п'ятишаровою ШПС). На першому місті вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту.

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2007. Т. 73, № 1

 $Fe_xO_{17}$  від їх складу (значення x) (рис. 1) дає підстави розглядати їх як неперервний ряд твердих розчинів із п'ятишаровою ШПС.

Результати рентгенографічного дослідження процесів фазоутворення при синтезі п'ятишарових перовскітоподібних фаз  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}$ -Ті<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> шляхом послідовної термообробки СОГК наведені на рис. 2, схемі та в таблиці.

В обох досліджуваних системах в усьому діапазоні співвідношень металів ( $0 \le x \le 1$ ) первинні безкарбонатні продукти послідовної термообробки СОГК мають однаковий фазовий склад і складаються з основної фази із структурою кубічного перовскіту і фази на основі La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2, таблиця). Аналіз фазового складу первинного кристалічного продукту, величин періодів елементарних комі-

> рок фаз із структурою перовскіту, співвідношень металів в шихті СОГК, а також закономірностей заповнення крисгалографічних позицій у структурі перовскіту [4,11] дозволяють зробити висновок, що фаза з структурою перовскіту являє собою твердий розчин  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{15}$  складу з вакансіями в кубооктаедричній позиції структури перовскіту ( $A^{II}_{(1-x)/5}La_{(2.66+x)/5}$ -П<sub>0.27</sub>Ti<sub>(5-x)/5</sub>Fe<sub>x/5</sub>O<sub>3</sub>). Процес її утворення відображений на наведеній нижче схемі рівнянням (1).

Як видно з рис. 2, введення до складу СОГК заліза дещо знижує (100 К) температуру початку утворення первинного безкарбонатного продукту. Термостійкість первинних кристалічних фаз  $A^{II}_{(1-x)/5}La_{(2.66+x)/5}\Pi_{0.27}Ti_{(5-x)/5}$  $Fe_{x/5}O_3$  (щонайменше 1070 К у випадку x=1) перевищує стійкість дефектного перовскіту La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>, зростає із збільшенням вмісту в вихідній Схема утворення п'ятишарових фаз і сполук  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) з СОГ:

$$CO\Gamma K(A^{II},La,Ti,Fe) \xrightarrow{T_{(1)}} A^{II}_{1-x}La_{2.66+x}Ti_{5-x}Fe_{x}O_{15} (5A^{II}_{(1-x)/5}La_{(2.66+x)/5}\Pi_{0.27}Ti_{(5-x)/5}Fe_{x/5}O_{3}) + 0.66La_{2}O_{3}; \quad (1)$$

$$A^{II}_{1-x}La_{2.66+x}Ti_{5-x}Fe_{x}O_{15} \xrightarrow{T(2)} 0.66La_{4}Ti_{4}O_{14} + xLaFeO_{3} + (1-x)A^{II}TiO_{3} + 1.33TiO_{2};$$
(2)

$$1.33 \text{TiO}_2 + 0.66 \text{La}_2 \text{O}_3 \xrightarrow{T(5)} 0.33 \text{La}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{14}; \qquad (3)$$

$$La_{4}Ti_{4}O_{14} + xLaFeO_{3} + (1-x)A^{II}TiO_{3} \xrightarrow{T(4)} A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_{x}O_{17}.$$

$$\tag{4}$$

шихті СОГК лужно-земельного металу та титану (зменшенням x) і досягає максимального значення (>1370 К) при А<sup>II</sup> = Са і x=0 (рис. 2). Як показано в роботі [12], утворення твердих розчинів у системах А<sup>II</sup>TiO<sub>3</sub>—La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> (A<sup>II</sup> = Ca, Sr) стабілізує структуру дефектного перовскіту за рахунок зменшення числа вакансій. Очевидно, саме це і обумовлює особливості термічної поведінки дефектних фаз А<sup>II</sup><sub>(1-x)/5</sub>La<sub>(2.66+x)/5</sub>П<sub>0.27</sub>Ti<sub>(5-x)/5</sub> Fe<sub>x/5</sub>O<sub>3</sub>, оскільки їх можна розглядати як твердий розчин, що складається з 80 % мол. La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> і 20 % мол. А<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (A<sup>II</sup> = Ca, Sr).

Термообробка первинного кристалічного продукту при температурах, які перевищують межу його термостійкості, приводить до зникнення оксиду лантану та появи фази з чотиришаровою перовскітоподібною структурою. Періоди елементарної комірки цієї фази близькі до таких для чотиришарового La<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>14</sub> і практично постійні в усьому концентраційному ( $0 \le x \le 1$ ) та температурному інтервалах її існування. Такі фазові перетворення (рис. 2, таблиця) дають підстави для висновку, що утворення чотиришарового La<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>14</sub> при послідовній термообробці шихти СОГК відбувається як шляхом розкладу дефектних перовскітних фаз  $A^{II}_{1-x}La_{2.66+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{15}$  $(A^{II}_{(1-x)/5}La_{(2.66+x)/5}\Pi_{0.27}Ti_{(5-x)/5}Fe_{x/5}O_3)$  (схема, реакція (2)), так і шляхом взаємодії вільного La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з утвореним за реакцією (2) діоксидом титану (реакція (3)).

При подальшому підвищенні температури послідовної термообробки двофазних (фаза на основі  $La_4Ti_4O_{14} + фаза із структурою перовскіту) зразків фіксується поява найбільш сильних відбиттів фази <math>A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  з п'ятишаровою ШПС, а її вміст у зразках із збільшенням температури термообробки поступово зростає. Одночасно з цим процесом відбувається зменшення кількісного вмісту фази на основі  $La_4Ti_4O_{14}$  та фази із структурою перовскіту. Одержані дані вказують на те, що безпосереднє утворення п'ятишарових фаз  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  (0<x<1,

 $A^{II} = Ca, Sr)$  відбувається за реакцією (4) шляхом гетерогенної твердофазної взаємодії між La<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>14</sub> та перовскітами LaFeO<sub>3</sub> і  $A^{II}TiO_3$ ( $A^{II} = Ca, Sr$ ), які утворилися за реакцією (2).

Аналіз значень температур утворення п'ятишарових фаз та сполук у досліджуваних системах показує, що збільшення вмісту атомів заліза у В-позиції фаз  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  приводить до зниження як температур початку їх утворення, так і температур завершення їх синтезу. Це свідчить про більшу (в порівнянні з  $A^{II}TiO_3$ ( $A^{II} = Ca, Sr$ )) реакційну здатність LaFeO<sub>3</sub> при "дорощуванні" числа шарів октаедрів BO<sub>6</sub> у ШПС сполук типу  $A_n B_n O_{3n+2}$  (реакція (4)).

Слід відзначити, що одержання бездомішкових зразків п'ятишарових фаз  $Sr_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}$ - $Fe_xO_{17}$  з x = 0, 0.25, 0.5 шляхом послідовної термообробки шихти СОГК можливе лише при величинах кінцевої температури прожарювання T(4), більших за 1670 К (рис. 2), в той час як при "ударному" режимі термообробки шихти СОГК повнота синтезу зазначених фаз вже при 1670 К дорівнює 100 %.

Продуктами застосування "ударного" режиму термообробки зневодненої шихти СОГК Са, Sr, La, Ti, Fe з меншою (1270—1570 K) кінцевою температурою прожарювання є неоднофазні зразки, до складу яких входять фази із п'яти-, чотиришаровою ШПС та фаза із структурою перовскіту. Це свідчить про однотипність механізму утворення п'ятишарових фаз  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ при послідовному та "ударному" режимах термообробки шихти СОГК.

Очевидно, при застосуванні "ударного" режиму термообробки шихти СОГК відбувається одночасне протікання як вищеописаних процесів утворення проміжних кристалічних продуктів, так і процесів синтезу із них власне п'ятишарових фаз  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ . За таких умов стає неможливим утворення значних кількостей фаз із чотиришаровою ШПС та із структурою типу перовскіту, в результаті чого повнота проходження твердофазної гетерогенної реакції (4) досягається при менших температурах термообробки, ніж при послідовному режимі термообробки шихти СОГК.

Співставлення особливостей механізмів синтезу індивідуальної сполуки La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> з гомогенних систем СОГК (дана робота) і сумісноосаджених гідроксидів (СОГ) [8] показало, що при синтезі товстоблочних ( $n \ge 5$ ) сполук типу  $A_n B_n O_{3n+2}$  з гомогенних систем СОК склад проміжних оксидних кристалічних фаз і характер фазових перетворень не є постійними і залежать від хімічної природи осаджувача.

Так, за даними роботи [8], синтез сполуки La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> з ШПС із СОГ відбувається по двостадійному механізму з кристалізацією (1055 К) на першій стадії єдиного проміжного продукту La<sub>0.88</sub>П<sub>0.12</sub>Ti<sub>0.70</sub>Fe<sub>0.18</sub>П<sub>0.12</sub>O<sub>3</sub> із структурою дефектного перовскіту. Наступне підвищення температури (>1170 К) приводить до впорядкування дефектів, яке супроводжується розбивкою структури дефектного перовскіту на п'ятишарові перовскітоподібні блоки та утворенням La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> з п'ятишаровою ШПС.

При одержанні La5Ti4FeO17 з СОГК первинний безкарбонатний продукт на основі кубічного перовскіту і La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фіксується при температурі 1070 К і, на відміну від дефектного (з вакансіями як в А-, так і в В-позиціях) перовскіту, одержаного з СОГ, являє собою твердий розчин зі складом, близьким до La<sub>3 66</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>15</sub> (80 % мол. La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> i 20 % мол. LaFeO<sub>3</sub>) з вакансіями лише в кубооктаедричній позиції структури перовскіту — La<sub>0.73</sub>П<sub>0.27</sub>Тi<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (рис 1). При 1070 К <Т<1370 К відбувається утворення чотиришарового La<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>14</sub> одночасно за двома реакціями (схема, рис. 2, таблиця) — термічного розкладу фази La3.66Ti4FeO15 із структурою дефектного перовскіту (реакція (2)) і взаємодії оксидів лантану і титану (реакція (3)), які, в свою чергу, утворилися згідно з реакціями (1) і (2). Утворення п'ятишарового La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> починається при температурі Т>1270 К шляхом взаємодії (реакція (4)) між La<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>14</sub> і LaFeO<sub>3</sub>.

Таким чином, результати проведених досліджень показали існування в системах п'ятишарових сполук CaLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>—La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> і SrLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> —La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> неперервного ряду залізовмісних фаз загального складу  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  ( $A^{II}$ = Ca, Sr, 0<x<1) із п'ятишаровою ШПС. Встановлено, що, на відміну від п'ятишарових фаз системи Ca<sub>5</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>17</sub>—Sr<sub>5</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>17</sub> [10], механізм синтезу фаз  $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  ( $A^{II}$  = Ca, Sr) із СОГК не залежить від їх складу, аналогічний такому для вихідних п'ятишарових сполук досліджуваних систем і включає стадії утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів. Показано, що при синтезі товстоблочних (n>5) сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  склад проміжних оксидних кристалічних фаз і характер їх фазових перетворень визначаються хімічною природою осаджувача.

РЕЗЮМЕ. Установлено существование непрерывного ряда пятислойных перовскитоподобных фаз состава А<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub> Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub> (A<sup>II</sup> = Ca, Sr, 0<x<1) и исследован механизм их синтеза из систем совместноосажденных гидроксокарбонатов. Показано, что он не зависит от состава фаз и включает стадии образования, разложения и твердофазного взаимодействия промежуточных кристаллических продуктов. На примере соединения La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> показано, что при синтезе толстоблочных ( $n \ge 5$ ) соединений типа  $A_n B_n O_{3n+2}$  состав промежуточных оксидных кристаллических фаз и характер их фазовых превращений зависят от химической природы осадителя.

SUMMARY. The existence of continuous series of fiveslab perovskite-like phases of A<sup>II</sup><sub>1-x</sub>La<sub>4+x</sub>Ti<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>17</sub>-type (A<sup>II</sup> = Ca, Sr, 0<x<1) has been determined and established the mechanism of their synthesis from the systems of co-precipitated hydroxy-carbonates. It has been shown, that the mechanism doesn't depend on composition of phases and it includes the stages of formation, decomposition and solid phases interaction of intermediate crystal products. With the example of La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>FeO<sub>17</sub> compound it is shown that in the process of synthesis of thick-block ( $n \ge 5$ ) compounds of A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub>-type, the composition of intermediate oxides of crystal phase and the character of their phase changes depend on the chemical nature of precipitator.

- 1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. // Progress in Solid State Chemistry. -2001. -29, № 1. -P. 1—70.
- Стефанович С.Ю., Захаров Н.А., Веневцев Ю.Н. Сегнетоэлектрики А2В2О7 со слоистой перовскитоподобной структурой. -М.: Изд-во НИИ техникоэкономических исследований, 1978.
- 3. Hwang D.W., Kim H.G., Kim J., et al. // J. catal. -2000. -193, № 1. -P. 40-48.
- 4. Сыч А.М., Новик Т.В. // Журн. неорган. химии. -1977. -22, № 1. -С. 68—74.
- 5. Nam H.D., Park I.H., Song Y.J., Desu S.B. // Ferroelectrics. -1996. -186, № 1-4. -P. 137-140.
- 6. *Титов Ю.А.* // Доп. НАН України. -1999. -№ 11. -С. 140—144.
- 7. Титов Ю.А. // Там же. -2000. -№ 6. -С. 164—169.
- 8. *Titov Y.A., Slobodyanik N.S.* // Theoret. and Experim. Chemistry. -2003. -**39**, № 6. -C. 369—373.

- 9. Тітов Ю.О., Чумак В.В., Слободяник М.С. // Укр. хім. журн. -2005. -71, № 1. -С. 19—23.
- 10. Slobodyanik N.S., Titov Y.A., Chumak V.V. // Theoret. and Experim. Chemistry. -2005. -41,  $N_{\rm P}$  1. -P. 53-57.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

- 11. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. -М.: Атомиздат, 1972.
- 12. Ненашева Е.А., Ротенберг В.А., Гиндин Е.И., Прохватилов В.Г. // Изв. АН СССР, Сер. неорган. материалы. -1979. -15, № 10. -С. 1890—1892.

Надійшла 10.11.2005