

СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ І 3d-МЕТАЛІВ (Co, Ni, Cu) ТА ЇХНІХ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ ІЗ СУКЦИНОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА ПІРИДИНОМ

Л. І. Железна, Л. І. Слюсарчук*, О. К. Трунова, С. В. Кулешов

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: l.sliusarchuk@yahoo.com

У роботі представлено дослідження із синтезу нових гетерометалічних комплексів La(III) і Co(II), Ni(II), Cu(II) з бурштиною кислотою та піридином (Py). Одержано змішані лігандні, гетерометалічні координаційні сполуки $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, та $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Проведено вивчення їхніх термічних властивостей та визначення здатності гетерокомплексів утворювати складні оксиди. Комплекси охарактеризовано за допомогою елементно-го аналізу та термогравіметричного методу. Оцінка їхньої термічної стійкості показала, що термічне розкладання синтезованих гетерокомплексів проходить постадійно і має багату-ступінчастий характер. Їхній термоліз протікає через стадії відщеплення спочатку молекул води (100–220°C), потім піридину (185–310°C), що супроводжується екзотермічними ефектами на кривих DTA, і до повного термічного розкладання гетерометалічних координаційних сполук. В області температур від 260°C до 700°C відбувається інтенсивне розкладання комплексів, зумовлений руйнуванням органічної частини, що супроводжується екзотермічними ефектами. При термолізі гетерокомплексів за 800°C, 900°C, 1000°C одержано порошки оксидів. Контроль їхнього складу проведено за допомогою рентгенофазового аналізу. Ідентифікацію фаз проводили шляхом порівняння експериментальних дифракційних картин із базами даних ICDD PDF-2. Показано, що сполуки $[\text{M}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M=Co, Cu) за температури 900°C розкладаються в основному до складних оксидів LaCoO_3 та La_2CuO_4 з невеликими домішками $\text{La}(\text{OH})_3$ і нестехіометричного оксиду купруму Cu_xO відповідно. Термодеструкція комплексу $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ супроводжується утворенням домінуючої фази нікелатів лантану La_2NiO_4 та LaNiO_3 , також виявлено незначний вміст оксиду NiO і $\text{La}(\text{OH})_3$ як побічних фаз.

Таким чином, гетерометалічні комплекси $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ можна використовувати як прекурсори для отримання складних оксидів – кобальтату, нікелату чи купрату лантану з меншими енергетичними витратами, ніж у твердофазному синтезі.

Ключові слова: лантан, кобальт, нікель, мідь, сукцинова кислота, піридин, складний оксид.

ВСТУП. Існує багато методів отримання оксидів металів, які мають переваги і недоліки. Ці недоліки стають особливо помітними при переході від простих оксидів до складних оксидів металів. Існують декілька методів отримання складних оксидів.

Твердофазний метод синтезу складних оксидів (із відомим елементним складом) полягає в механічному змішуванні реагентів. Зазвичай вихідними реагентами є прості оксиди, гідроксиди або карбонати катіонутворювачів, котрі входять у цільовий продукт. Нерідко використовують й інші солі, які розкладаються при нагріванні: ацетати, нітрати, сульфати, з подальшим термічним обробленням суміші реагентів. Основною перевагою методу є його простота, а недоліком – значна неоднорідність вихідної суміші.

Метод співосадження нерозчинних солей. Співосадження катіонів великої кількості перехідних елементів (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), рідкоземельних елементів, Mg, Pb, лужноземельних елементів можна проводити з використанням оксалат-іону (у вигляді $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$). Широке застосування також має метод співосадження середніх карбонатів і трохи менше – гідроксидів. Після температурного оброблення суміші нерозчинних солей можна отримати однофазний продукт із вузьким розподілом частинок за розмірами. Процес осадження нерозчинних солей залежить від рН розчину, концентрації, атмосфери, швидкості перемішування та багатьох інших факторів, узгодити які для компонентів, які мають різну хімічну природу, досить складно [1].

Піроліз аерозолів. При використанні цього методу за ультразвукової пульверизації розчин суміші солей перетворюється

на аерозоль, який з потоком газу-носія переноситься в гарячу зону, де і відбувається його миттєве розкладання з утворенням сольової або оксидної (залежно від температури газового потоку) суміші у формі агломератів мікронного розміру [2, 3].

Золь-гель-метод. Як вихідні реагенти за синтезу складних оксидів цим методом використовують водні розчини нітратів металів, які змішують у необхідному співвідношенні. В отриманий розчин додають органічну сполуку (лимонна, винна, амінооцтова, етилендіамінтетраоцтова кислоти), яка утворює металокомплекси. Після цього в систему додають багатоатомний спирт (як правило, етиленгліколь). Розчин упарюють до утворення полімерного гелю, який піддають термообробленню. При розкладанні полімеру утворюється порошок складного складу [4].

Кріохімічний метод заснований на поєднанні низько- та високотемпературних впливів [5, 6]. *Гідротермально-мікрохвильовий метод* полягає в отриманні матеріалів із використанням мікрохвильової дії на хімічні реакції, що протікають у гідротермальних умовах [7, 8]. Використовують також *метод самопоширюваного високотемпературного синтезу* [9].

Метод термодеструкції металовмісних сполук в олії засновано на використанні технології створення нанореакторів при краплинному введенні розчинів прекурсорів у розчин (розплав) полімерної матриці [10].

Серед методів отримання оксидних матеріалів окремо можна виокремити методи отримання оксидів із парів або розчинів молекулярних прекурсорів – металорганічних сполук. Інтенсивні дослідження в

галузі синтезу та характеристики гетерометалічних комплексів (ГМК) з органічними лігандами дозволили розглядати та використовувати їх як індивідуальні прекурсорі складнооксидних матеріалів. Для отримання складних оксидів оптимальними є методи термодеструкції гетерометалічних прекурсорів, при цьому отримують матеріали з високим ступенем однорідності фазового складу та контрольованим мольним співвідношенням металів.

Можна констатувати, що інтерес до вивчення гетерокомплексів 3d- та 4f-елементів залишається у полі інтересів багатьох дослідників завдяки різноманітності їхніх властивостей, що дозволяє застосовувати їх у різних галузях народного господарства [11–13].

Одним із напрямків наукових досліджень є використання гетерокомплексів 3d/4f-металів як гетерометалічних прекурсорів для отримання складних оксидів зі структурою перовськіту або шпинелі. На відміну від традиційних методів отримання складних оксидів, термоліз полігетероядерних комплексів дозволяє знижувати енергетичні витрати, встановлювати співвідношення іонів металів, регулювати розміри частинок оксидів, що є важливим для сучасного розвитку нанотехнологій.

Метою зазначеної роботи є синтез гетерометалічних сукцинатних комплексів лантану з 3d-металами (кобальт, нікель, мідь) за присутності піридину, дослідження їхніх термічних властивостей і аналіз продуктів термолізу комплексів при отриманні складних оксидів методом РФА.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу гетерометалічних комплексів Co(II), Ni(II), Cu(II) з La(III) та

сукциновою кислотою за присутності піридину було використано нітрати відповідних елементів $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «х. ч.», сукцинова кислота марки «ч. д. а.», піридин. Розчини солей необхідної концентрації готували за точно взятої наважки. Координаційні сполуки синтезували у водно-спиртових розчинах.

Для дослідження складу одержаних продуктів було використано елементний аналіз. Вміст металів у комплексах визначали методом адсорбційної спектроскопії на атомно-абсорбційному спектрофотометрі фірми Perkin Elmer-200. Вміст карбону, гідрогену, нітрогену визначали методом елементного мікроаналізу на C, H, N аналізаторі Perkin Elmer-2400.

Термогравіметричні виміри проводили на дериватографі Q-1500D системи F.Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур 20–700°C зі швидкістю нагріву 5°C/хв. Нагрівання зразків гетерометалічних комплексів здійснювали у муфельній печі за температур 800°, 900° і 1000° C упродовж 3 годин.

Дослідження фазового складу сполук, одержаних у процесі термолізу гетерометалічних прекурсорів, проведено за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі «ДРОН-3М» із CuK_α -випроміненням ($\lambda=1.54187\text{\AA}$) методом порошку, з комп'ютерною реєстрацією вихідного сигналу. Зйомку рентгенограм здійснювали за нормальних умов, з фокусуванням за схемою Брега – Брентано в інтервалі кутів 10–90° із кроком 0,05° та експозицією 3 с. Сила струму аноду рентгенівської трубки становила 20 мА, напруга – 30 кВ. Похибка приладу складала 0,01%.

Ідентифікацію фазового складу продуктів синтезу здійснювали за допомогою комп'ютерного забезпечення «Match! Crystal Impact ver. 3.3» [14] з базою даних «ICDD PDF-2».

Синтез комплексів проводили за наступними методиками.

Синтез $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили шляхом змішування еквімолярних теплих розчинів нітрату кобальту та сукцинату натрію з концентраціями 0,15 моль/л кожного за присутності піридину при рН=5.5. Розчин витримували на водяній бані за температури 60°C протягом 45 хв. Осад цегляно-червоного кольору $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ залишали на добу, відфільтровували та висушували до постійної маси за кімнатної температури. Вихід продукту становив: 44%.

Аналогічно проведено синтези комплексів $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вихід продуктів становив 48% і 67% відповідно.

Синтез $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. До теплового розчину солі нітрату лантану додавали водний розчин сукцинату натрію за еквімолярного співвідношення компонентів (рН~5). Отриманий розчин витримували на водяній бані за температури 60°C протягом однієї години. Осад білого кольору, який випадав, залишали на добу, відфільтровували та висушували до постійної маси за кімнатної температури. Вихід продукту $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ становив 63%.

Синтез $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. До 10 мл теплих ($t=50^\circ\text{C}$) розчинів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з концентраціями 0,15 моль/л кожного при перемішуванні підливали 25 мл етанольного розчину піридину ($C=0,15$ моль/л) і 25 мл

теплого розчину сукцинатної кислоти ($C=0,15$ моль/л). Контролювали рН розчину (рН~5) додаванням 10% розчину NH_4OH . Осад блідо-помаранчевого кольору, який випадав, залишали на добу, фільтрували і висушували до постійної маси за кімнатної температури. Вихід продукту становив 45%.

Аналогічно проведено синтези комплексів $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вихід продуктів становив 49% для $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і 42% для $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Результати хімічного аналізу гетеро- і монокомплексів $\text{Co}(\text{II})$ $\text{Nd}(\text{III})$ $\text{Cu}(\text{II})$ і $\text{La}(\text{III})$ з сукциновою кислотою і піридином наведено нижче.

Для $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_{14}\text{CoH}_{18}\text{N}_2\text{O}_6)$ (368.90 г/моль) знайдено (розраховано) (%): Co- 15.94 (15.96), C- 45.52 (45.54), H- 4.85 (4.87), N- 7.56 (7.59).

Для $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NiO}_6)$ (368.70 г/моль) знайдено (розраховано) (%): Ni- 15.90 (15.92), C- 45.53 (45.56), H- 4.86 (4.88), N- 7.58 (7.59).

Для $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_{14}\text{CuH}_{18}\text{N}_2\text{O}_6)$ (373.50 г/моль) знайдено (розраховано) (%): Cu- 16.98 (17.00), C- 45.01 (44.97), H- 4.80 (4.82), N- 7.47 (7.49).

Для $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{La}_2\text{O}_{17})$ (716.00 г/моль) знайдено (розраховано) (%): La- 38.85 (38.83), C- 20.08 (20.11), H- 3.08 (3.07).

Для $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_{40}\text{Co}_2\text{H}_{48}\text{La}_2\text{N}_4\text{O}_{24})$ (1363.80 г/моль) знайдено (розраховано) (%): La- 20.39 (20.38), Co- 8.60 (8.64), C- 35.15 (35.19), H- 3.50 (3.52), N- 3.08 (4.10).

Для $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{La}_2\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_{24})$ (1363.40 г/моль) знай-

дено (розраховано) (%): La- 20.38 (20.39), Ni- 8.60 (8.61), C- 35.22 (35.20), H- 3.53 (3.52), N- 4.13 (4.11).

Для $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_{40}\text{Cu}_2\text{H}_{48}\text{La}_2\text{N}_4\text{O}_{24})$ (1373.00 г/моль) знайдено (розраховано) (%): La- 20.29 (20.25), Cu- 9.20 (9.24), C- 34.95 (34.96), H- 3.47 (3.49), N- 4.08 (4.07).

Із метою визначення кінцевих продуктів розкладання синтезованих гетерометалічних комплексів та перебігу їхньої

термодеструкції було проведено диференціальний термічний та рентгенофазовий аналізи. Термодеструкцію гетерокомплексів та для порівняння відповідних монокомплексів вивчали з використанням методу термогравіметрії у повітряній атмосфері (рис.1).

Термічний розклад синтезованих гетеро- и монокомплексів проходить поетапно і має багатоступінчастий характер (табл.1, 2).

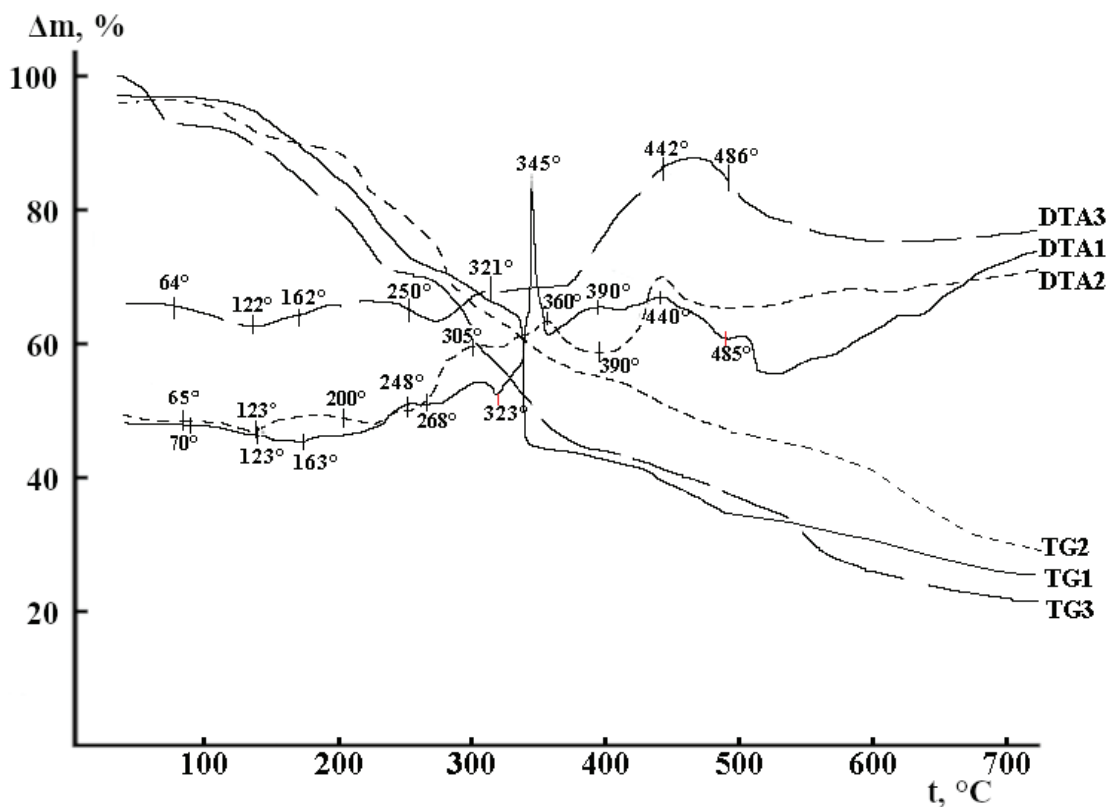


Рис. 1. – Дериwатограми комплексів $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3)

Fig. 1. – Derivative diagrams of complexes $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3).

Табл.1

Термічна стійкість координаційних сполук $[M(C_4H_4O_4) \cdot 2Py] \cdot 2H_2O$ ($M = Co, Ni, Cu$), $[La_2(C_4H_4O_4)_3] \cdot 5H_2O$

Table 1.

Thermal stability of coordination compounds $M(C_4H_4O_4) \cdot 2Py \cdot 2H_2O$ ($M = Co, Ni, Cu$), $[La_2(C_4H_4O_4)_3] \cdot 5H_2O$.

Комплексна сполука	процес, °C								
	десольватація						розкладання		
	H ₂ O			Py			t, °C	знайд. %	розрах. %
	t, °C	знайд. %	розрах. %	t, °C	знайд. %	розрах. %			
$[Co(C_4H_4O_4) \cdot 2Py] \cdot 2H_2O$	145–230	10,0	9,7	230–400	41,9	42,8	400–520–800	22,2	23,0
$[Ni(C_4H_4O_4) \cdot 2Py] \cdot 2H_2O$	145–230	10,0	9,7	230–400	42,0	42,9	400–590–800	25,2	26,1
$[Cu(C_4H_4O_4) \cdot 2Py] \cdot 2H_2O$	145–230	10,0	9,6	230–400	41,6	42,3	400–520–800	25,0	26,2
$[La_2(C_4H_4O_4)_3] \cdot 5H_2O$	100–260	12,8	12,6	–	–	–	440–750	41,8	42,0

Табл. 2

Термічна стійкість комплексів $[M_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$ ($M=Co, Ni, Cu$)

Table 2.

Thermal stability of complexes $[M_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$ ($M= Co, Ni, Cu$).

Комплексна сполука	процес, °C								
	десольватація						розклад		
	H ₂ O			Py			t, °C	знайд. %	розрах. %
	t, °C	знайд. %	розрах. %	t, °C	знайд. %	розрах. %			
$[Co_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$	100–220	5,1	5,3	200–310	24,6	23,2	330–700	46,8	47,0
$[Ni_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$	100–185	5,5	5,10	185–260	26,56	25,39	260–600	41,6	42,3
$[Cu_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$	100–220	5,1	5,5	200–310	24,6	24,0	330–700	42,2	41,0

Із літературних джерел та наших досліджень [15] відомо, що сукцинати піддаються термолізу, розкладаючись до оксидів без утворення проміжних карбонатів. Такий характер розкладання можна порівняти з процесом термолізу сукцинової кислоти, яка при нагріванні розкладається з утворенням сукцинового ангідриду та води.

Аналізуючи дериватограму комплексу $[Co(C_4H_4O_4) \cdot 2Py] \cdot 2H_2O$, спочатку спостерігаємо процес втрати молекул води, який супроводжується ендотермічним ефектом. Втрата маси становить 10%, що відповідає 2 молям координованої води (теоретично 9,7%). Подальшу втрату маси пов'язано з відщепленням молекул піри-

дину, після чого за температур, вищих за 400°C, починається інтенсивне розкладання сукцинату кобальту [16]. Аналогічні процеси відбуваються при нагріванні комплексів $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Pu}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Pu}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Термічна поведінка комплексу лантану з сукциновою кислотою відрізняється від розглянутих раніше. Аналізуючи дериватограму комплексу $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, можна відмітити, що дегідратація сукцинату La(III) відбувається в дві стадії: спочатку видаляється адсорбована вода, а потім відщеплюються молекули води, що входять до внутрішньої координаційної сфери комплексу. Після втрати води (100–260°C) безводний сукцинат лантану, на відміну від сукцинату, наприклад, неодиму, розкладається в декілька етапів. Спочатку утворюється карбонат, який за подальшого нагрівання (440–750°C) зазнає розкладання з утворенням оксидів.

Аналіз дериватограм гетерометалічних кобальт-, нікель-, мідь-вмісних сукцинатів лантану показує, що їхній термоліз протікає через стадії відщеплення спочатку молекул води (100–220°C), потім піридину (185–310°C), що супроводжується екзотермічними ефектами на кривих DTA, і до повного термічного розкладання гетерометалічних координаційних сполук. В області температур від 260°C до 700°C відбувається інтенсивне розкладання комплексів, зумовлений руйнуванням органічної частини, що супроводжується екзотермічними ефектами. Загальна втрата маси вихідних зразків становить 76,50% для $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Pu}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 73,66% для $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Pu}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і 71,90% для $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Pu}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, що відповідає

повному розкладанню вихідних гетерометалічних сполук до складних оксидів.

Рентгенофазовий аналіз зразків, отриманих шляхом нагрівання комплексних сполук $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Pu}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Pu}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Pu}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, було проведено для ідентифікації фазового складу та кристалічних структур. Вимірювання здійснювалися з використанням рентгєнівської дифракції. Відпал гетерокомплексів проводили в печі за температур 800°C, 900°C та 1000°C упродовж 3 год. При цьому спостерігається утворення порошків чорного кольору. Ідентифікацію фаз проводили шляхом порівняння експериментальних дифракційних картин із базами даних ICDD PDF-2. На рис. 2, 3, 4 наведено дифрактограми зразків, отриманих після нагрівання гетерокомплексів $[\text{M}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Pu}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M = Co, Ni, Cu) за температури 900°C.

На дифрактограмі зразка, отриманого шляхом нагрівання комплексу $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Pu}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, зафіксовано наявність кількох висококристалічних сполук: La_2NiO_4 , $\text{La}(\text{OH})_3$, NiO та LaNiO_3 [17]. La_2NiO_4 демонструє найінтенсивніші піки, що відповідають картці 00-011-0557 (рис. 2).

Ця фаза кристалізується в тетрагональній сингонії з просторовою групою I4/mmm (139). У зразку також виявлено достатньо високий вміст складного оксиду LaNiO_3 , всі піки якого відповідають картці 00-033-0710. Ця фаза має кубічну сингонію та просторову групу Pm3m (221). Присутність NiO (картка 00-044-1159) ромбодричної сингонії свідчить про наявність простого оксиду. Крім того, зафіксовано піки гексагонального $\text{La}(\text{OH})_3$

з параметрами комірки $a=6.515(9)$ Å і $c=3.865(9)$ Å. Таким чином, склад зразка, отриманого шляхом нагрівання комплексу $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, є багатофаз-

ним. Домінуючими фазами є La_2NiO_4 та LaNiO_3 , тоді як $\text{La}(\text{OH})_3$ та NiO присутні як побічні фази.

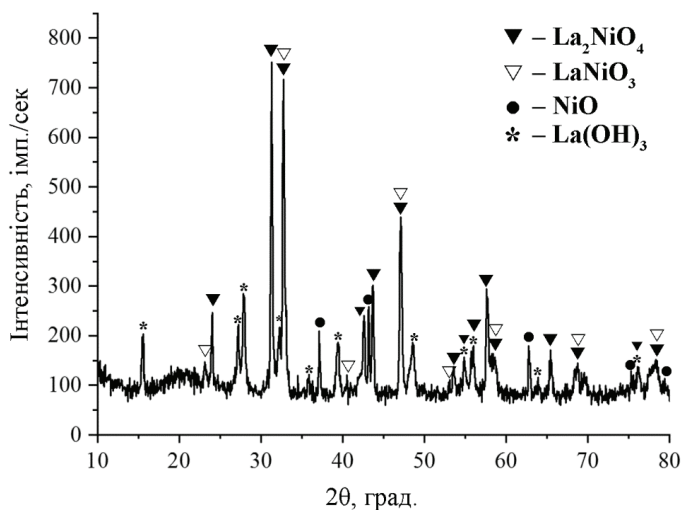


Рис. 2. Дифрактограма зразка, отриманого шляхом нагрівання $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ за температури 900°C

Fig. 2. Diffractogram of a sample obtained by heating $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at a temperature of 900°C .

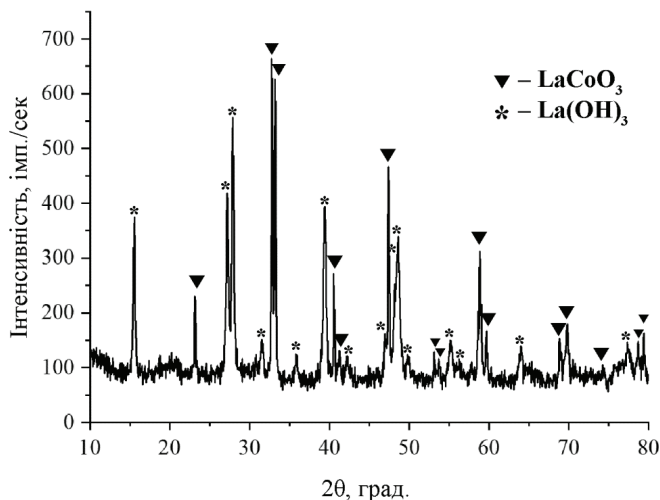


Рис. 3. Дифрактограма зразка, отриманого шляхом нагрівання $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ за температури 900°C

Fig. 3. Diffractogram of a sample obtained by heating $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at a temperature of 900°C .

Для зразка, отриманого шляхом нагрівання комплексу $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5\text{4Py}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, характерна наявність лише двох фаз: складного оксиду LaCoO_3 та гідроксиду лантану $\text{La}(\text{OH})_3$. LaCoO_3 є основною фазою, яка утворюється при розкладання ГМК (рис. 3).

Складний оксид LaCoO_3 кристалізується у ромбоєдричній сингонії із просторовою групою $R\text{-}3m$ (166). Усі піки цієї фази збігаються з даними картки 00-025-1060. Як і у зразку, отриманому шляхом нагрівання $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5\text{4Py}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, так і у зразку, отриманому після нагрівання $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5\text{4Py}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, також присутні піки $\text{La}(\text{OH})_3$ з параметрами комірки $a = 6,531(9) \text{ \AA}$ та $c = 3,861(4) \text{ \AA}$. Таким чином, нагрівання комплексу $[\text{Co}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5\text{4Py}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ демонструє вищу фазову чистоту щодо цільового складного оксиду порівняно з $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5\text{4Py}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

На дифрактограмі зразка, отриманого шляхом нагрівання $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5\text{4Py}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, було ідентифіковано дві основні фази: La_2CuO_4 та нестехіометричний оксид

купруму Cu_xO (рис. 4). La_2CuO_4 є основною кристалічною фазою, що підтверджується високою інтенсивністю відповідних піків [18]. Ця фаза відповідає картці в базі даних ICDD PDF-2 № 00-038-0709, має орторомбічну сингонію та належить до просторової групи $Fm\bar{m}m$ (69). Крім того, на дифрактограмі присутні менш інтенсивні піки за кутів 2θ приблизно $35.56, 38.76, 48.78, 58.36$ та 66.64° . Ці піки найкраще збігаються з карткою № 00-005-0661, що відповідає оксиду купруму (CuO). Однак спостерігається зсув цих піків порівняно з еталонною карткою CuO , що вказує на ймовірне утворення нестехіометричного оксиду купруму Cu_xO . Низька інтенсивність цих піків свідчить про те, що Cu_xO є додатковою фазою у зразку. Таким чином, для зразка, отриманого шляхом нагрівання $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5\text{4Py}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, основним продуктом є складний оксид La_2CuO_4 , тоді як нестехіометричний Cu_xO утворюється як побічна фаза, можливо, внаслідок неповного реагування або окислення.

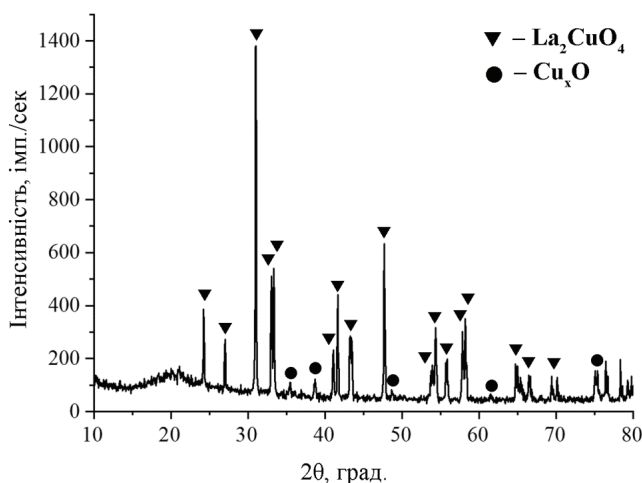


Рис. 4. Дифрактограма зразка, отриманого шляхом нагрівання $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5\text{4Py}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ за температури 900°C

Fig. 4. Diffractogram of a sample obtained by heating $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5\text{4Py}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at a temperature of 900°C .

Слід зазначити, що при нагріванні гетерокомплексів до 1000°C були отримані складні оксиди з меншим вмістом додаткових фаз.

ВИСНОВКИ. Методом самозбірки синтезовано нові різнолігандні гетерометалічні комплекси 3d-металів (Co (II), Ni (II), Cu (II)) з сукциновою кислотою та піридину загальної формули $[M_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$. Показано, що синтезовані комплекси можна використовувати як прекурсори для отримання складних оксидів. За термолізу комплексів $[M_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$ (M=Co, Cu) та за 900°C отримано складні оксиди $LaCoO_3$ та La_2CuO_4 відповідно. Термодеструкція комплексу $[Ni_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$ супроводжується утворенням нікелатів

лантану La_2NiO_4 та $LaNiO_3$ як домінуючих фаз. При цьому використання прекурсорних методик дозволяє суттєво знизити тривалість та енерговитратність синтезу відповідних складних оксидів порівняно з традиційними керамічними методами синтезу.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми 331Е «Гібридні та композитні системи на основі координаційних сполук d- і 4f-перехідних металів: синтез, структурні особливості та люмінесцентні і біохімічні властивості». Державний реєстраційний номер роботи: **0125U000479.**

SYNTHESIS OF COMPOUND OXIDES OF LANTHANUM AND 3-d METALS (Co, Ni, Cu) AND THEIR HETEROMETALLIC COMPLEXES WITH SUCCINIC ACID AND PYRIDINE.

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

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of the Sciences of Ukraine,
32/34 Akad. Palladin Avenue, 03142 Kyiv,
Ukraine*

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

The work presents studies on the synthesis of new heterometallic complexes of La(III) and Co(II), Ni(II), Cu(II) with succinic acid and pyridine (Py). Mixed-ligand, heterometallic coordination compounds of the gene-

ral composition $[M_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$ (M^{II}=Co, Ni, Cu) were obtained. Their thermal properties were studied and the ability of heterocomplexes to form complex oxides was determined. The complexes were characterized using elemental analysis and thermogravimetric method. Assessment of their thermal stability showed that the thermal decomposition of the synthesized heterocomplexes proceeds in stages and has a multistage nature. Their thermolysis proceeds through the stages of elimination of water molecules (100–220°C), then pyridine (185–310°C), which is accompanied by exothermic effects on the DTA curves, and to the complete thermal decomposition of heterometallic coordination compounds. In the temperature range from 260°C to 700°C, intensive decomposition of complexes occurs, due to the destruction of the organic part, which is accompanied by exothermic effects. During the thermolysis

of heterocomplexes at 800°C, 900°C, 1000°C, oxide powders were obtained. Their composition was controlled by X-ray phase analysis. Phase identification was carried out by comparing experimental diffraction patterns with the ICDD PDF-2 databases. It is shown that the compounds $[M_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$ (M=Co, Cu) decompose at a temperature of 900°C mainly to complex oxides $LaCoO_3$ and La_2CuO_4 with small impurities of $La(OH)_3$ and non-stoichiometric cupric oxide Cu_xO , respectively. The thermal destruction of the complex $[Ni_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$ is accompanied by the formation of the dominant phase of lanthanum nickelates La_2NiO_4 and $LaNiO_3$, and a small content of NiO and $La(OH)_3$ oxides as side phases was also found. Thus, the heterometallic complexes $Co_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$, $[Ni_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$ and $[Cu_2La_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 4Py] \cdot 4H_2O$ can be used as precursors to obtain complex oxides – cobaltate, nickelate, or lanthanum cuprate with lower energy costs than in solid-phase synthesis.

Keywords: lanthanum, cobalt, nickel, copper, succinic acid, pyridine, complex oxide.

ЛІТЕРАТУРА

- Lee D. K., Park S.-H., Amine K., Bang H.J., Parakash J., Sun Y.-K. High capacity $Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O_2$ cathode materials via a carbonate co-precipitation method. *Journal of Power Sources.*, 2006. **162**. P.1346–1350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.064>.
- Matsuda K., Taniguchi I. Relationship between the electrochemical and particle properties of $LiMn_2O_4$ prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J. of Power Sources.* 2004. **132**. P. 156–160. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.019>.
- Lengyel M., Atlas G., Elhassid D., Luo P.Y., Zhang X., Belharouak I., Alexbaum R.L. Effects of synthesis conditions on the physical and electrochemical properties of $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ prepared by spray pyrolysis. *Journal of Power Sources.* 2014. **262**. P. 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.113>
- Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Маликов Л. В., Турбин П. В. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: учеб. пос. Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2009. 209 с. URI <https://ekhnuir.karazin.ua/handle/123456789/5485>
- Tretyakov Y.D., Goodilin E.A. Chemical principles of preparation of metal-oxide superconductors. *Russian Chemical Reviews.* 2000. **69**(1). P. 1–34. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n01ABEH000526>
- Shlyakhtin, O.A., Choi S.H., Yoon Y.S., Oh Y.J. Characterization of nanocrystalline HT-LiCoO₂ cathode materials for secondary lithium batteries. *Electrochimica acta.* 2004. **50** (2–3). P. 511–516. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.052>
- Ortiz-Landeros J., Gómez-Yáñez C., López-Juárez R., Dávalos-Velasco I., Pfeiffer H. Synthesis of advanced ceramics by hydrothermal crystallization and modified related methods. *Journal of Advanced Ceramics.* 2012. (3). P. 204–220. <https://doi.org/10.1007/s40145-012-0022-0>.
- Shi S. and Hwang J.-Y. Microwave-assisted wet chemical synthesis: advantages, significance, and steps to industrialization. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering.* 2003. **2** (2). P. 101–110. <https://doi.org/10.4236/JMMCE.2003.22009>.
- Ai L., Jiang J. Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites. *Current Applied Physics.* 2010. **10**: 284–288. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.06.007>.

10. Chen, J.-Y., Liao, S.-W., Cheng, Y.-C., Chen, Y.-F., Shu, C.-M. Wear test and thermal stability analysis of commercial oil with three types of alkyl mercaptans. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. **148** (6). P. 5131–5147. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12077-5>.
11. Serra-Maia R., Chastka S., Bellier M., Douglas T., Rimstidt J. D., Michel F.M. Effect of particle size on catalytic decomposition of hydrogen peroxide by platinum nanocatalysts. *Journal of Catalysis*, 2019. 373. P. 58–66. doi: 10.1016/j.jcat.2019.03.026.
12. Sliusarchuk L.I., Zheleznova L.I., Kuleshov S.V., Trunova O.K. Mono- and heterocomplexes of Co(II), Nd(III) with oxalic acid and phenanthroline: synthesis, structure and thermal decomposition. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2022. (3). P. 74–82. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-142-3-74-82>.
13. Слюсарчук Л. І., Железнова Л. І., Кулешов С. В., Роговцов О. О., Трунова О. К., Хоменко Б. С. Синтез складних оксидів кобальту-неодиму з гетерометалічних комплексів та їх каталітична активність при розкладі пероксиду водню. *Укр. хім. журн.* 2022. 88 (7). P. 3–15. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.07.2022.3-15>.
14. Match! – Phase Identification from Powder Diffraction. Crystal Impact, version 3: manual. – Dr.H. Putz and Dr.K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, 2020. 143 p. <http://www.crystalimpact.com/match>.
15. Sliusarchuk L.I., Ivakha N.B., Zheleznova L.I., Kuleshov S.V., Trunova O.K. Synthesis and Study of Mixed-Ligand Heterometallic Complexes of Cobalt and Neodymium Succinates with Pyridine or Phenanthroline. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2023. (4). P. 94–104. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-149-4-94-104>.
16. Demir S., Kantar G.K., Topcu Y., Li Q. Solvothermal synthesis and characterization of coordination polymers of cobalt (II) and zinc (II) with succinic acid. *Transit. Met. Chem.* 2012. **37**–(3). P. 257–263. <https://doi.org/10.1007/s11243-012-9581-8>.
17. Hu K., Ding W., Wang S., Li Q., Zhang M., Huang F., Kong X., Liu Q. Facile synthesis of LaNiO₃ microspheres with efficient broad band microwave absorption performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **848**. 156579. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156579>.
18. Jiang H., Yang Z., Zhang F. Preparation, Characterization and Electrochemical Properties of La₂CuO₄ and Au as a Novel Bifunctional Oxygen Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. **15** (10). P. 9933–9939. <https://doi.org/10.20964/2020.10.74>.

REFERENCES

1. Lee D. K., Park S.-H., Amine K., Bang H.J., Parakash J., Sun Y.-K. High capacity Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ cathode materials via a carbonate co-precipitation method. *Journal of Power Sources*. 2006. **162**: 1346–1350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.064>.
2. Matsuda K., Taniguchi I. Relationship between the electrochemical and particle properties of LiMn₂O₄ prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J. of Power Sources*. 2004. **132**: 156–160. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.019>.
3. Lengyel M., Atlas G., Elhassid D., Luo P.Y., Zhang X., Belharouak I., Alexbaum R.L. Effects of synthesis conditions on the physical and electrochemical properties of Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ prepared by spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*. 2014. **262**: 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.113>.
4. Azarenkov N.A., Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Malikov L.V., Turbin P.V. Nanomaterials, nanocoatings, nanotechnology: textbook. *Kharkov: V. N. Karazin Kharkiv National University*. 2009. 209 p. URI <https://ekhnuir.karazin.ua/handle/123456789/5485>

5. Tretyakov Y.D., Goodilin E.A. Chemical principles of preparation of metal-oxide superconductors. *Russian Chemical Reviews*. 2000. **69**(1): 1–34.
<https://doi.org/10.1070/RC2000v069n01ABEH000526>
6. Shlyakhtin, O.A., Choi S.H., Yoon Y.S., Oh Y.J. Characterization of nanocrystalline HT-LiCoO₂ cathode materials for secondary lithium batteries. *Electrochimica acta*. 2004. **50** (2–3): 511–516.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.052>
7. Ortiz-Landeros J., Gómez-Yáñez C., López-Juárez R., Dávalos-Velasco I., Pfeiffer H. Synthesis of advanced ceramics by hydrothermal crystallization and modified related methods. *Journal of Advanced Ceramics*. 2012. **3**: 204–220.
<https://doi.org/10.1007/s40145-012-0022-0>
8. Shi S., Hwang J.-Y. Microwave-assisted wet chemical synthesis: advantages, significance, and steps to industrialization. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2003. **2**(2):101–110.
<https://doi.org/10.4236/JMMCE.2003.22009>
9. Ai L., Jiang J. Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites. *Current Applied Physics*. 2010. **10**: 284–288.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.06.007>
10. Chen J.-Y., Liao S.-W., Cheng Y.-C., Chen Y.-F., Shu C.-M. Wear test and thermal stability analysis of commercial oil with three types of alkyl mercaptans. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. **148** (6): 5131–5147.
<https://doi.org/10.1007/s10973-023-12077-5>
11. Serra-Maia R., Chastka S., Bellier M., Douglas T., Rimstidt J. D., Michel F.M. Effect of particle size on catalytic decomposition of hydrogen peroxide by platinum nanocatalysts. *Journal of Catalysis*, 2019. **373**: 58–66.
doi: 10.1016/j.jcat.2019.03.026
12. Sliusarchuk L.I., Zheleznova L.I., Kuleshov S.V., Trunova O.K. Mono- and heterocomplexes of Co(II), Nd(III) with oxalic acid and phenanthroline: synthesis, structure and thermal decomposition. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2022 (3): 74–82.
<http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-142-3-74-82>
13. Sliusarchuk L., Zheleznova L., Kuleshov S., Rohovtsov O., Trunova O., Khomenko B. Synthesis of complex oxides of cobalt-neodymium from heterocomplexes and their catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2022. **88** (7): 3–15.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.07.2022.3-15>
14. Match! – Phase Identification from Powder Diffraction. Crystal Impact, version 3: manual. – Dr.H. Putz and Dr.K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102. 53227 Bonn, Germany, 2020. 143.
<http://www.crystalimpact.com/match>.
15. Sliusarchuk L.I., Ivakha N.B., Zheleznova L.I., Kuleshov S.V., Trunova O.K. Synthesis and Study of Mixed-Ligand Heterometallic Complexes of Cobalt and Neodymium Succinates with Pyridine or Phenanthroline. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2023. (4): 94–104.
<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-149-4-94-104>
16. Demir S., Kantar G.K., Topcu Y., Li Q. Solvothermal synthesis and characterization of coordination polymers of cobalt (II) and zinc (II) with succinic acid. *Transit. Met. Chem*. 2012. **37**(3): 257–263.
<https://doi.org/10.1007/s11243-012-9581-8>
17. Hu K., Ding W., Wang S., Li Q., Zhang M., Huang F., Kong X., Liu Q. Facile synthesis of LaNiO₃ microspheres with efficient broad band microwave absorption performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **848**: 156579.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156579>
18. Jiang H., Yang Z., Zhang F. Preparation, Characterization and Electrochemical Properties of La₂CuO₄ and Au as a Novel Bifunctional Oxygen Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2020. **15**(10): 9933–9939.
<https://doi.org/10.20964/2020.10.74>

Стаття надійшла 13.08.2025.