

УДК 54.05'542.9'544.01

Н.В.Давиденко, О.З.Янчевський, О.І.В'юнов*, Б.А.Решитько, А.Г.Білоус

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ В УМОВАХ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗУ*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім.В.І.Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Методом твердофазного синтезу одержано порошки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3$). Встановлено, що утворення нікелату лантану-стронцію є багатостадійним процесом, який відбувається у широкому температурному інтервалі. Однофазний порошок $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ з тетрагональною просторовою групою $F4/mmm$ формується при температурі 1180°C за 2 год. Описано різні етапи механізму формування нікелатів під час термообробки.

К л ю ч о в і с л о в а: нікелати, твердофазна реакція, багатостадійний процес.

ВСТУП. Подальший розвиток сучасної електроніки і шляхів збереження енергії обумовив в останнє десятиріччя активне дослідження мультишарових керамічних конденсаторів та нових матеріалів із високою діелектричною проникністю [1–4]. Матеріали системи $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ викликають особливий інтерес через їх унікальні діелектричні властивості [5]. Колосально високе значення проникності ($\epsilon = 10^4$) у $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{NiO}_4$ може зберігатися до частот приблизно 10^8 Гц у широкому температурному діапазоні [6, 7]. З іншого боку, нікелати лантану-стронцію привертають увагу науковців як альтернативний катодний матеріал для твердооксидних паливних комірок завдяки високим каталітичній активності та електронно-іонній провідності при низькому коефіцієнті термічного розширення [8–11].

Метод синтезу впливає на кристалічну структуру і значною мірою визначає кінцеві фізичні властивості спеченої кераміки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Як правило, таку кераміку отримують методом твердофазних реакцій [5, 7, 12, 13]. Проте до сих пір є мало даних стосовно фазових перетворень, які відбуваються під час

твердофазного синтезу. Авторами роботи [4] представлені лише деякі відомості про присутність невизначеної фази на дифрактограмах зразків $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$, синтезованих при $900\text{--}950^\circ\text{C}$ методом спалювання; наводяться дані про присутність фази LaNiO_3 після механохімічної активації під час синтезу LaSrNiO_4 [5]. Як наслідок, оптимізація умов синтезу однофазного порошку є важливою передумовою для одержання кераміки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, придатної для практичного використання.

Мета даної роботи — дослідження фазових перетворень під час синтезу $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ методом твердофазних реакцій.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Керамічні зразки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3$) синтезували методом твердофазних реакцій. Як вихідні реагенти використовували La_2O_3 (ос.ч.), NiO (ч.д.а.), SrCO_3 (ч.д.а.) Слідові кількості води та адсорбованих газів були видалені з La_2O_3 , NiO та SrCO_3 нагріванням 4 год до $900, 800$ та 500°C відповідно. Стехіометричні кількості сухих реагентів гомогенізували протягом 6 год у вібраційному млині з додаванням бідистильованої води. Гомогенізова-

* Роботу виконано за фінансової підтримки науково-дослідної програми НАН України "Нові функціональні речовини та матеріали хімічного виробництва" (Fine Chemicals).

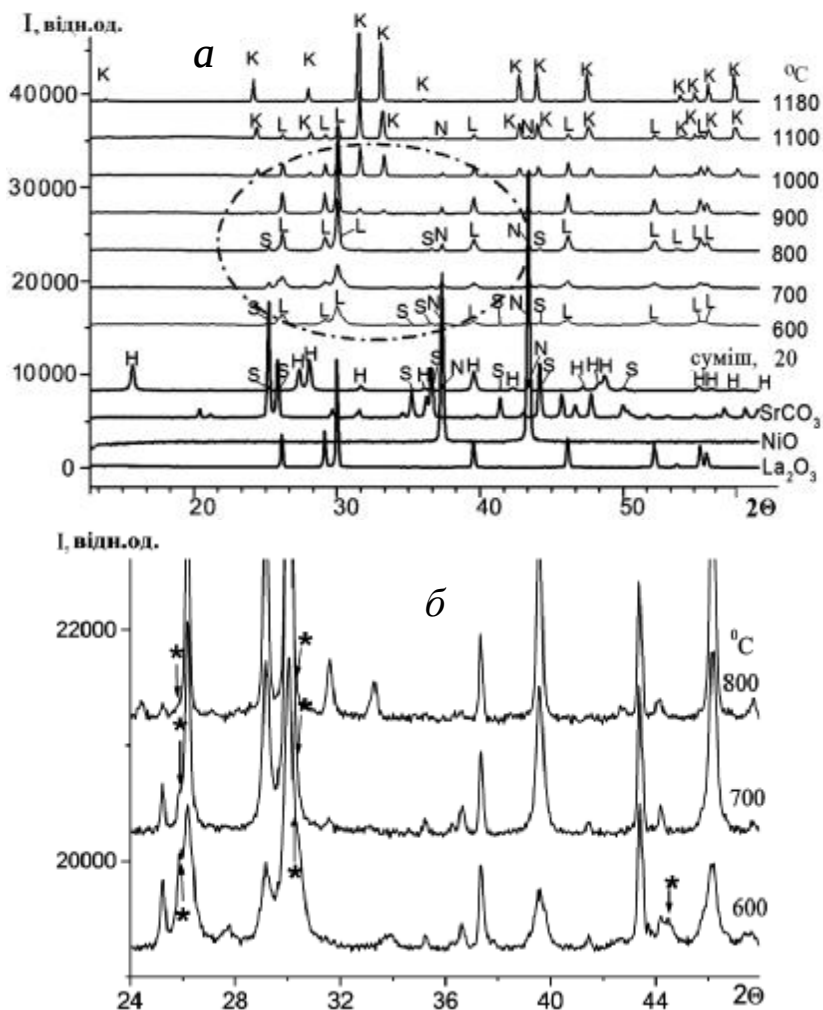
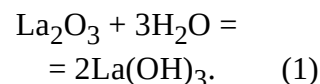


Рис. 1. Дифрактограми вихідних реагентів та їх суміші $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + 0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ після термообробки 2 години у діапазоні температур 20–1180 °C (а) та фрагмент цих же дифрактограм при 600–800 °C (б). S — SrCO_3 , N — NiO , L — La_2O_3 , H — La(OH)_3 , K — $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$, * — $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

ну суміш висушували при 95–100 °C та проводили термообробку у широкому інтервалі температур для дослідження фазових перетворень. Також вивчали фазові перетворення гомогенізованих бінарних сумішей з мольним співвідношенням $0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ та $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$. Порошок $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ синтезували при 1180 °C впродовж 2 год, з нього пресували під тиском 50 МПа таблетки діаметром 16 та товщиною 2–2.5 мм, які спікали при 1380 °C протягом 2–5 год. Рентгенофазовий аналіз про-

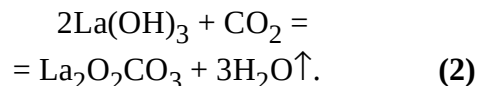
дили на дифрактометрі DRON-3M із $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням у режимі покрокового сканування в інтервалі 2θ від 10° до 150°. Мікроструктуру, розмір частинок, дані енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) кераміки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ визначали скануючим електронним мікроскопом SEC SNE 4500M.

Фазовий склад вихідних компонентів, їх суміші після гомогенізації для утворення нікелату номінального складу $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.7}\text{NiO}_4$ у температурному інтервалі від 20 до 1180 °C наведений на рис. 1, а і в таблиці. Як видно з рисунку, дифрактограма суміші вихідних компонентів після гомогенізації при кімнатній температурі містить не тільки піки вихідних NiO та SrCO_3 , але й La(OH)_3 , отже, має місце гідратація оксиду лантану за реакцією:

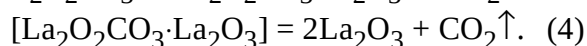


Згідно з роботами [14, 15], термічний розклад La(OH)_3 має кілька стадій: дегідратація вільної та хімічно зв'язаної води, розклад La(OH)_3 до LaOON при 320–380 °C. Наявність CO_2 у повітрі обумовлює формування оксикарбонату лантану — $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCP-DS 37-0804) за реакцією (2),

який існує у температурному діапазоні 400–800 °C (рис. 1, б):



Подальший розклад $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ до оксиду лантану відбувається при 600–900 °C у два етапи через лабільну сполуку $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ [16]:



Фазовий склад суміші $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + 0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ для синтезу після гомогенізації та термообробки при різних температурах тривалістю 2 год

$T, ^\circ\text{C}$	Фазовий склад
20	$\text{La}(\text{OH})_3$, NiO, SrCO_3
600	La_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, NiO, SrCO_3
700	La_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, NiO, SrCO_3
800	La_2O_3 , NiO, SrCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -сліди
900	La_2O_3 , NiO, SrCO_3 -сліди, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ -сліди
1000	La_2O_3 , $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, NiO
1100	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, La_2O_3 -сліди, NiO-сліди
1180	$\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$

Інтенсивність піків, які відповідають SrCO_3 , зменшується у вихідній суміші при температурі вище 800–900 $^\circ\text{C}$, що свідчить про розклад карбонату. Оскільки слідів вільного SrO серед продуктів реакції не зафіксовано, а утворення сполуки між оксидами стронцію та лантану з близькою електронегативністю іонів Sr^{2+} і La^{3+} (відповідно 0.95 та 1.10 eV [17]) термодинамічно невигідно, можна припустити, що SrO після розкладу SrCO_3 одразу взаємодіє з третім компонентом суміші — NiO з утворенням проміжного лабільного нікелату стронцію. Оскільки перші сліди фази $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ спостерігаються на дифрактограмах при 900 $^\circ\text{C}$, щоб встановити, з яких саме проміжних сполук формується $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$, нами у температурному діапазоні 870–1000 $^\circ\text{C}$ проведено термообробку гомогенізованих сумішей $0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ (рис. 2, а) та $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ (б). Як видно з рис. 2, а, першим та єдиним продуктом взаємодії SrCO_3 і NiO є $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ (JCPDS 86-1217) [18]. $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ — представник родини шаруватих перовскітів із загальною формулою $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{n+3}\text{O}_{6n+9}$, де $\text{A} = \text{Sr}$, $\text{A}' = \text{Ni}$ при $n = 2$. Структуру $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$

можна представити, як чергування шару Sr_3O_6 та двох шарів Sr_3NiO_6 [18].

Слід зазначити, що атомне співвідношення $\text{Sr}:\text{Ni}$ у $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ становить 1.35, тоді як у заданій суміші — 0.3. Даний факт можна пояснити низькою хімічною активністю оксиду нікелю. У випадку суміші $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ (рис. 2, б) першим продуктом їх взаємодії є близький до заданої стехіометрії нікелат лантану — La_2NiO_4 (JCPDS 80-1912), однак навіть при 1000 $^\circ\text{C}$ реакція не завершується: інтенсивність головного піка La_2O_3 вдвічі вища, ніж La_2NiO_4 . Отже, утворення твердого розчину $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$ можна представити послідовністю хімічних реакцій, що протікають через лабільний $\text{La}_{0.645}\text{Sr}_{1.35}\text{NiO}_4$ (1–8):

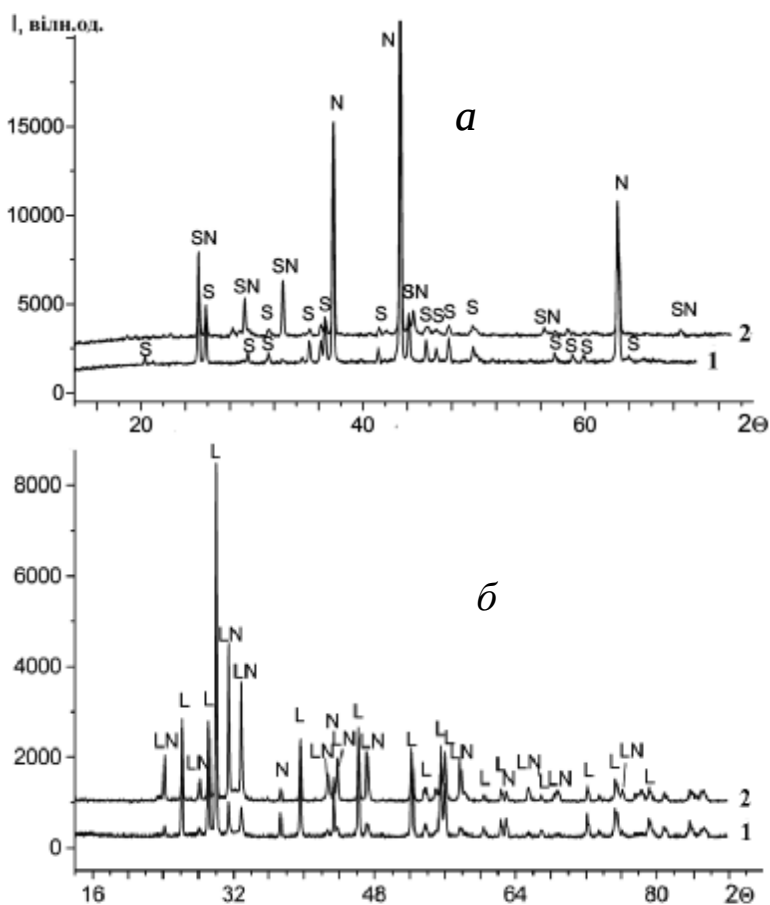
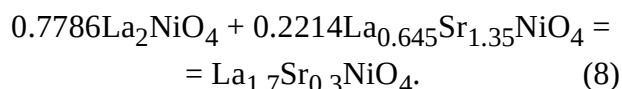
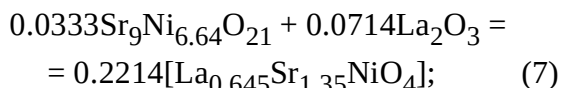
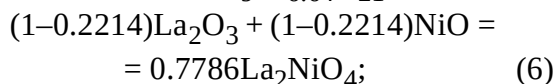
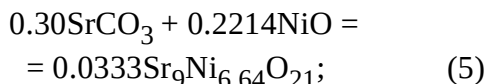


Рис. 2. Дифрактограми сумішей $0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ (а), $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ (б) після термообробки 2 години при температурах 870 (1), 1000 $^\circ\text{C}$ (2). S — SrCO_3 , N — NiO, SN — $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$, L — La_2O_3 , LN — La_2NiO_4 .



З наведених реакцій та даних таблиці видно, що утворення кінцевого продукту лімітується низькою активністю La_2O_3 та NiO , в той час як проміжні сполуки La_2NiO_4 і $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ є досить активними (навіть лабільними) та відразу взаємодіють з утворенням кінцевого продукту. Тому корисним може бути попередній синтез вказаних проміжних сполук та їх використання як вихідних реагентів для синтезу $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$.

Завершальний продукт синтезу — твердий розчин $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$ — з'являється в температурному діапазоні 850–900 °С (таблиця, рис. 1). Характер зміщення дифракційних максимумів свідчить, що об'єм елементарної комірки для нікелату лантану-стронцію з ростом температури синтезу спочатку зменшується і після 1100 °С збільшується. Це можна пояснити переходом до 1100 °С від складового твердого розчину La_2NiO_4 до $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$, з меншим середнім катіонним радіусом підгратки лантану, а при $T > 1100$ °С — змінами кисневої нестехіометрії δ , що впливають на зростання співвідношення $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ у реальній формулі $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$. Температура утворення однофазних зразків $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ становить 1180 °С. На рис. 3 представлена дифрактограма керамічного зразка $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$, спеченого при 1380 °С протягом 5 год, що підтверджує утворення фази складного нікелату лантану-стронцію з тетрагональною просторовою групою $F4/mmm$ типу K_2NiF_4 (рис. 3, вставка), яку можна розглядати як чергування шарів перовскитної структури ABO_3 ($A = \text{La, Sr}$; $B = \text{Ni}$) із шарами АО структурного типу NaCl . В октаедрі NiO_6 О1 представляє екваторіальні атоми кисню, О2 — аксіальні. Параметри елементарної комірки $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$: $a = 5.4348$ (1), $c = 12.6931$ (3) Å, $V = 374.91$ (1) Å³ узгоджуються з літературними даними [19].

Результати електронних досліджень морфології кераміки $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ наведені на рис. 4.

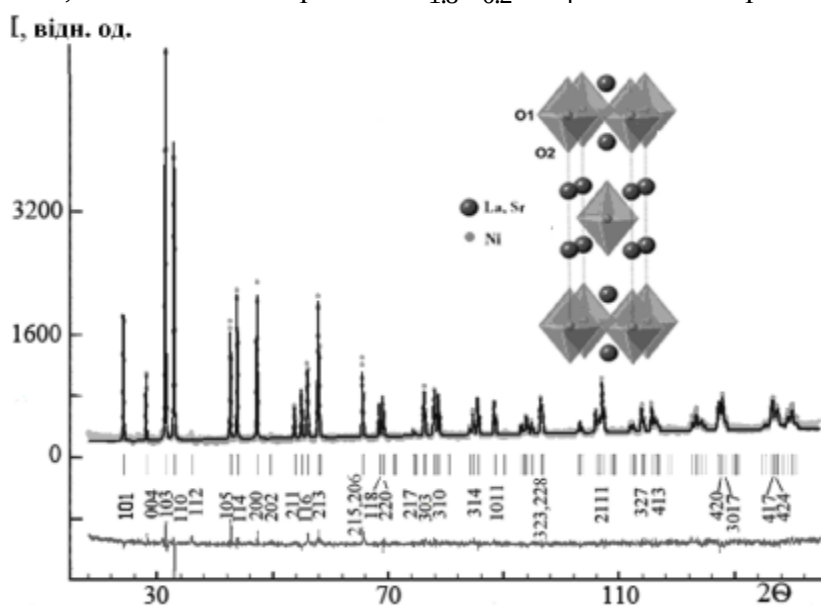


Рис. 3. Профілі експериментальної та розрахункової дифрактограми керамічного зразка $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ (1380 °С/5 год): вертикальні риси показують позиції піків, різницева крива наведена знизу. На вставці — тетрагональна просторова група $F4/mmm$ елементарної ґратки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$.

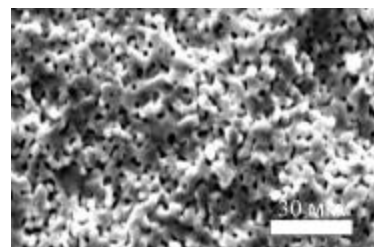


Рис. 4. Мікроструктура кераміки $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$. $T_{\text{спік}} = 1380$ °С/2 год.

Зерна в кераміці мають середній розмір 5 мкм, в той же час пори переважно закриті, з розміром 1–2 мкм. Відносні густини керамічних зразків $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3$) становлять 83–92 % залежно від складу, температури та тривалості спікання.

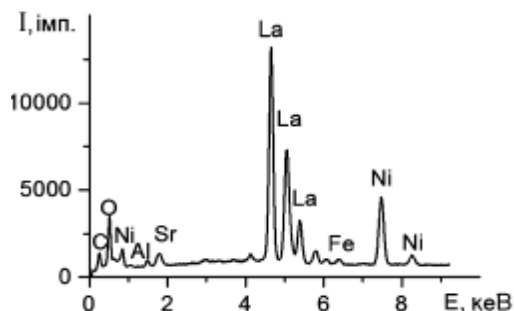


Рис. 5. EDX-спектр поверхні кераміки $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$. $T_{\text{спік}} = 1380^\circ\text{C}/2$ год.

Для дослідження хімічного складу одержаних зразків проводився EDX-аналіз поверхні кераміки $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ (рис. 5). Елементи визначались за позиціями енергетичними рівнями піків. Головними елементами кераміки були La, Sr, Ni, O, співвідношення яких корелювало із заданим елементним складом $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$. Слідові кількості Al і Fe зумовлені використанням корундових мелючих тіл на стадії гомогенізації суміші порошків та рівнем чистоти вихідних реагентів.

ВИСНОВКИ. Синтезовані однофазні порошки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) із структурою типу K_2NiF_4 методом твердофазних реакцій, описана послідовність хімічних реакцій утворення складних нікелатів лантану-стронцію. Оптимальним методом одержання $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ може бути попередній синтез проміжних сполук — La_2NiO_4 та $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$. За допомогою EDX-аналізу показано, що елементний склад кераміки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ відповідає заданому. Проаналізована морфологія кераміки.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

Н.В.Давиденко, О.З.Янчевский, О.И.Вьюнов*, Б.А.Решитько, А.Г.Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Методом твердофазного синтеза получены порошки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3$). Установлено, что образование никелата лантана-стронция является многостадийным процессом, который происходит в широком температурном интервале. Однофазный порошок $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ с тетрагональной пространственной группой $F4/mmm$ формируется при температуре 1180°C за 2 часа. Описаны различные этапы механизма формирования этих никелатов во время термообработки.

К л ю ч е в ы е с л о в а: никелаты, твердофазная реакция, многостадийный процесс.

PECULIARITIES OF $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ FORMATION DURING THE SYNTHESIS VIA SOLID-STATE REACTION

N.V.Davydenko, O.Z.Yanchevskiy, O.I.V'yunov, B.A.Reshytko, A.G.Belous

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

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

The aim of this work was to study phase transformations during the synthesis of lanthanum strontium nickelates, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (LSNO) by solid-state reaction technique.

Ultra-pure La_2O_3 , pure NiO and SrCO_3 were used as initial reagents. Powders $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ were synthesized at 1180°C for 2 h. Ceramics were sintered at 1380°C for 2–5 h. X-ray diffraction data were collected using a diffractometer DRON-3M with $\text{CuK}\alpha$ -radiation in a stepwise scan mode in the 2Θ range from 10° to 150° . The size of crystallites was studied by means of laboratory equipment based on an SEC miniSEM SNE 4500MB, desktop scanning electron microscope equipped with EDS spectrometer EDAX Element PV6500/00 F and SC7620 'Mi-ni' Sputter Coater.

It was found that during the grinding of initial powder mixture at room temperature, La_2O_3 is completely hydrated to $\text{La}(\text{OH})_3$. Their interaction with atmospheric CO_2 leads to the formation of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ intermediates in the temperature range of 400 – 900°C . The traces of LSNO phase are observed at 900°C . To reveal the intermediates in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

($x=0.3$) formation, mixtures of $0.3\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$ and $0.85\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ were heat treated at $870\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. SrCO_3 and NiO interact to $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ (ICDD card #861217), which belong to layered perovskites family of general formula $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{n+3}\text{O}_{6n+9}$ ($\text{A} = \text{Sr}$, $\text{A}' = \text{Ni}$, $n = 2$). La_2O_3 and NiO interact to La_2NiO_4 (ICDD card #80-1912). That is why $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$ probably formed through $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ and La_2NiO_4 . Further $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ interact with La_2O_3 to form a labile phase $[\text{La}_{0.645}\text{Sr}_{1.35}\text{NiO}_4]$, and then with La_2NiO_4 to form final product, $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$. Thus the formation of LSNO is limited by the low activity of La_2O_3 and NiO , where as the $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$ and La_2NiO_4 intermediates are sufficiently active (even labile) and immediately interact to form LSNO. Therefore, a preliminary synthesis of the above intermediates and their use as initial reagents may be useful for synthesis of LSNO by solid-state reactions techniques. EDX analysis of the LSNO ceramic showed that the main elements are La, Sr, Ni, O, whose content corresponds to the required one. The trace amounts of Al and Fe are also observed due to the use of corundum grinding bodies at the powders homogenization. The dependence of LSNO unit cell volume (V) on the synthesis temperature (T_{syn}) pass through a minimum at $1100\text{ }^\circ\text{C}$. At $T < 1100\text{ }^\circ\text{C}$, the $V(T_{\text{syn}})$ decrease can be explained by partial substitution of ions La for lower ions Sr in La_2NiO_4 with the formation of solid solution $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. At $T > 1100\text{ }^\circ\text{C}$, the $V(T_{\text{syn}})$ increase can be explained by the changes in the stoichiometric coefficient for oxygen δ (in this case formula of solid solution is $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$) and ratio $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$.

Key words: nickelate, solid state reaction, multistage process.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S. et al. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides // Eur. Phys. J. ST. -2009. -**180**, № 1. -P. 61–89.
2. Liu X.Q., Liu G., Ma P.P. et al. Giant dielectric response with reduced loss in ceramics with nominal composition of $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4\text{--SiO}_2$ // J. Electroceram. -2016. -**37**, № 1–4. -P. 73–78.
3. Thongbai P., Yamwong T., Maensiri S. Microstructure and modified giant dielectric response in Ga-doped $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ ceramics // Mater. Lett. -2012. -**82**. -P. 244–247.
4. Meeporn K., Chanlek N., Thongbai P. Effects of DC bias on non-ohmic sample-electrode contact and grain boundary responses in giant-permittivity $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ceramics // RSC Advances. -2016. -**6**, № 94. -P. 91377–91385.
5. Chouket A., Optasanu V., Bidault O. et al. Dielectric relaxation and polaronic hopping in Mn-substituted LaSrNiO_4 nickelates prepared by mechanical milling method // J. Alloys Compd. -2016. -**688**. -P. 163–172.
6. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant C. et al. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature // Appl. Phys. Lett. -2009. -**94**, № 12. -P. 122903–122934.
7. Liu X. Q., Wu S. Y., Chen X.M. Enhanced giant dielectric response in Al-substituted $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_4$ ceramics // J. Alloys Compd. -2010. -**507**, № 1. -P. 230–235.
8. Кравченко Е. С., Захарчук К. В., Яремченко А. А. и др. Термическое расширение, электрическая проводимость и кислородная нестехиометрия никелатов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ как потенциальных катодных материалов ТОТЭ // Изв. Национ. академии наук Беларуси. Сер. хим. наук. -2016. № 4. -С. 7–15.
9. Inprasit T., Limthongkul P., Wongkasemjit S. Sol–Gel and Solid-State Synthesis and Property Study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x \leq 0.8$) // J. Electrochem. Soc. -2010. -**157**, № 11. -P. B1726–B1730.
10. Lee D., Lee Y.-L., Grimaud A. et al. Strontium influence on the oxygen electrocatalysis of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\delta}$ ($0.0 \leq x_{\text{Sr}} \leq 1.0$) thin films // J. Materials Chem., A. -2014. -**2**. -P. 6480–6487.
11. Aguadero A., Escudero M.J., Perez M. et al. Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) // Dalton Transactions. -2006. № 36. -P. 4377–4383.
12. Rivas J., Rivas-Murias B., Fondado A. et al. Dielectric response of the charge-ordered two-dimensional nickelate $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ // Appl. Phys. Lett. -2004. -**85**, № 25. -P. 6224–6226.
13. Li M., Sinclair D.C. The extrinsic origins of high permittivity and its temperature and frequency dependence in $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ ceramics // J. Appl. Phys. -2012. -**111**, № 5. -P. 054106-1 – 054106-8.
14. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O. et al. Peculiarities of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ formation during the synthesis by solid-state reaction or precipitation from solutions // Chem. Mater. -2004. -**16**, № 3. -P. 407–417.
15. Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R. et al. Thermal decomposition and electrical conductivity of $\text{M}(\text{OH})_3$ and MOOH ($\text{M} = \text{Y}$, lanthanide) // Solid State Ionics. -1985. -**17**, № 2. -P. 107–114.
16. Mendez M., Carvajal J.J., Marsal L.F. et al. Effect of the $\text{La}(\text{OH})_3$ preparation method on the surface and rehydroxylation properties of resul-

- ting La_2O_3 nanoparticles // J. Nanopart. Res. -2013. -**15**, № 3. -P. 1479-1-1479-16.
- Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J. CRC handbook of physics and chemistry, 97th Ed. - Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2016-2017. -P. 977.
 - Campa J., Gutierrez-Puebla E., Monge A. et al. $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$: A New Member ($n=2$) of the Perovskite-Related $\text{A}_{3n+3}\text{B}_{3+n}\text{O}_{9+6n}$ Family // J. Solid State Chem. -1996. -**126**, № 1. -P. 27-32.
 - Shen Y., Zhao H., Xu J. et al. Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) cathode materials // Int. J. Hydrogen Energy. -2014. -**39**, № 2. -P. 1023-1029.
 - Sciences of Belarus, chemical series. 2016. (4): 7.
 - Inprasit T., Limthongkul P., Wongkasemjit S. Sol-Gel and Solid-State Synthesis and Property Study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=0.8$). J. Electrochem. Soc. 2010. **157** (11): B1726.
 - Lee D., Lee Y.-L., Grimaud A., Hong W.T., Biegalski M.D., Morgan D., Shao-Horn Y. Strontium influence on the oxygen electrocatalysis of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq x_{\text{Sr}} \leq 1.0$) thin films. Journal of Materials Chemistry, A. 2014. **2**: 6480.
 - Aguadero A., Escudero M.J., Perez M., Alonso J.A., Pomjakushin V., Daza L. Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$). Dalton Transactions. 2006. (36): 4377.
 - Rivas J., Rivas-Murias B., Fondado A., Mira J., Senaris-Rodriguez M.A. Dielectric response of the charge-ordered two-dimensional nickelate $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$. Appl. Phys. Lett. 2004. **85** (25): 6224.
 - Li M., Sinclair D.C. The extrinsic origins of high permittivity and its temperature and frequency dependence in $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ ceramics. J. Appl. Phys. 2012. **111** (5): 054106.
 - Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O., Bohnke O., Bohnke C., Le Berre F., Fourquet J.-L. Peculiarities of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ formation during the synthesis by solid-state reaction or precipitation from solutions. Chem. Mater. 2004. **16** (3): 407.
 - Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R., Fushimi M. Thermal decomposition and electrical conductivity of $\text{M}(\text{OH})_3$ and MOOH ($\text{M} = \text{Y}$, lanthanide). Solid State Ionics. 1985. **17** (2): 107.
 - Mendez M., Carvajal J. J., Marsal L. F., Salagre P., Aguilo M., Diaz F., Formentin P., Pallares J., Cesteros Y. Effect of the $\text{La}(\text{OH})_3$ preparation method on the surface and rehydroxylation properties of resulting La_2O_3 nanoparticles. J. Nanopart. Res. 2013. **15** (3): 1479.
 - Haynes W. M., Lide D.R., Bruno T.J. CRC handbook of physics and chemistry, 97th Edition. (Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2016-2017).
 - Campa J., Gutierrez-Puebla E., Monge A., Rasines I., Ruiz-Valero C. $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6.64}\text{O}_{21}$: A New Member ($n=2$) of the Perovskite-Related $\text{A}_{3n+3}\text{B}_{3+n}\text{O}_{9+6n}$ Family. J. Solid State Chem. 1996. **126** (1): 27.
 - Shen Y., Zhao H., Xu J., Zhang X., Zheng K., Swierczek K. Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) cathode materials. Int. J. Hydrogen Energy. 2014. **39** (2): 1023.

REFERENCES

Надійшла 16.11.2018