

Хуан Чжисибинь

студент

Митрофанова Анна Владимировна

магистр, аспирант

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»

г. Москва

DOI 10.21661/r-556864

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ДИОНА-ЯКОБСОНА
И ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРОВ НА ИХ ФАЗООБРАЗОВАНИЕ,
СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА**

Аннотация: слоистые перовскиты, в том числе фазы Диона-Якобсона, представляют интерес для исследователей благодаря широкому спектру выявленных у них свойств. Среди них встречаются соединения с высокой фотокаталитической активностью, ионные проводники, ферроэлектрики, пьезоэлектрики, сегнетоэлектрики и люминофоры, а также материалы с уникальными магнитными свойствами [4; 5; 18]. Однако, свойства данных материалов в значительной степени зависят от метода синтеза и использованных прекурсоров, поэтому исследование возможности получения слоистых перовскитоподобных соединений различного состава не теряет актуальности. Цель данной работы – изучить различные литературные источники, выявить возможность и способы получения чистых фаз со структурой Диона-Якобсона, рассмотреть области применения данных соединений и установить перспективы для дальнейших исследований.

Ключевые слова: фазы Диона-Якобсона, слоистые перовскиты, прекурсоры, ионный обмен, сегнетоэлектрики.

Слоистая структура перовскита состоит из двумерного плоского слоя перовскитных блоков, состоящих из октаэдров BO_6 , и катиона или положительно заряженных структурных группировок, находящихся между блоками [17]. Такие

соединения интересны с исследовательской точки зрения, так как представляют собой универсальные материалы, обладающие широким спектром уникальных свойств. В зависимости от различной ориентации октаэдров BO_6 , слоистые перовскитные материалы подразделяются на три группы: фазы Диона-Якобсона (DJ) [7; 12] с общей формулой $\text{A}'[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$; фазы Радлесдена-Поппера (RP) [21; 22] с общей формулой $\text{A}'_2[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$; фазы Ауривиллиуса (AV) [2] с общей формулой $(\text{Bi}_2\text{O}_2)[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$. В данных структурах A' – как правило, катион щелочного металла, однако сообщается о возможности замещения на галогенидные производные переходных металлов, такие как $(\text{MnCl})^+$ [31; 32], A – катион щелочноземельного металла, висмута или РЗЭ, B – катион переходного металла, например, Ti^{4+} , Nb^{5+} и Ta^{5+} , а n – количество слоев кислородных октаэдров в пределах перовскитного блока (рис.1).

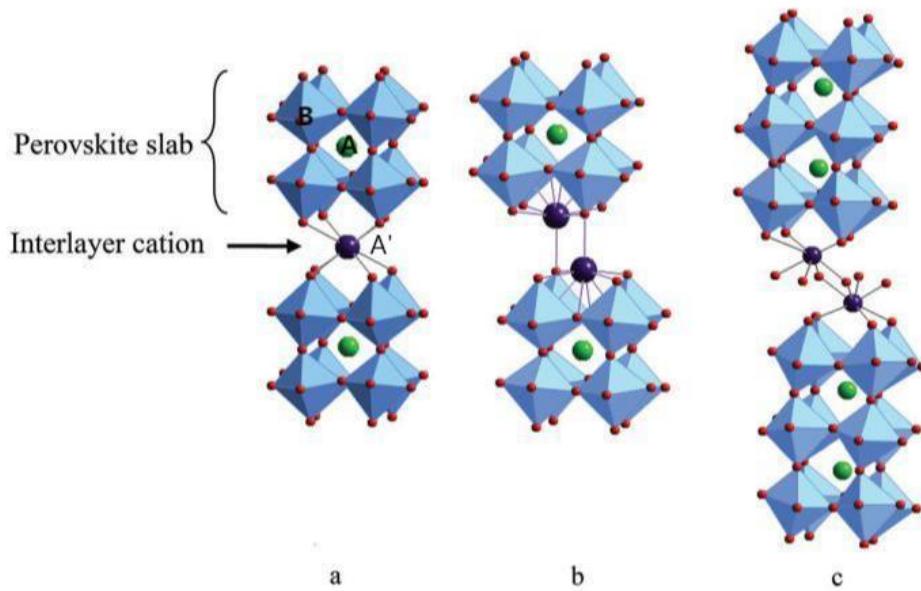


Рис. 1. Схема кристаллической структуры слоистых перовскитов
 (а) Дион-Якобсон $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, (б) Радлесден-Поппер $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$
 (с) Ауривиллиус $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [20].

Структура фаз Диона-Якобсона

Более подробно остановимся на семействе фаз Диона-Якобсона, так как даные соединения обладают как высокой катализической активностью, так и высокой ионной проводимостью, что делает их очень популярными объектами для исследования в последние годы.

В зависимости от размера и координации катионов A и A' возможны три типа структуры для фаз Дион-Якобсона [9; 15]. Если A или A' представляет собой кation с большим радиусом, такой как Cs⁺ или Rb⁺, блоки перовскита в соседних слоях выравниваются, создавая тетрагональное искажение элементарной ячейки (Пр.гр. P4/mmm). Когда радиус катионов A или A' небольшой, например, для K⁺, блоки перовскита могут «скользить» на половину длины элементарной ячейки вдоль оси x или y, понижая симметрию до ромбической (Пр.гр. Cmcm). Наконец, когда катионы A' (или катионы A, для n = 1) имеют совсем маленький радиус, например, Li⁺, Na⁺ или Ag⁺ – блоки перовскита в соседних слоях могут смещаться по оси z на половину длины элементарной ячейки, чтобы минимизировать электростатическое отталкивание между осевыми анионами. Симметрия в данном случае тетрагональная (Пр.гр. I4/mmm) или близка к ней [3].

Сообщается, что низкосимметричная полярная кристаллическая структура KBiNb₂O₇ заметно отличается от других соединений серии A'BiNb₂O₇ (A' = Cs, Rb, Na, Li). Авторы в работе [29] получили некоторое представление о взаимодействиях, обуславливающих особенности данной структуры.

Согласно данным [27] соединения KANb₂O₇ (A = Bi, Nd) изоструктурны. Следует отметить, что при уменьшении размера A'-катионов в серии A'NdNb₂O₇ координационное число A' в результирующем каркасе уменьшается от 8 (A' = Cs, Rb) до 6 (A' = K) и 4 (A' = Na, Li). Этой тенденции способствует изменение типа укладки слоев: от фаз Диона-Якобсона (A' = Cs, Rb) к фазам Радлесдена-Поппера (A' = Na, Li) [27].

Аналогичная последовательность характерна и для некоторых соединений серии A'BiNb₂O₇, причем фазы A' = Cs, Rb, Li являются изоструктурными по отношению к аналогам A'NdNb₂O₇.

При протонном обмене ионов K⁺ может быть получен HLaNb₂O₇ со слоистой структурой типа перовскита. Кристаллическая структура HLaNb₂O₇ имеет тетрагональную симметрию (Пр. гр. P4/m; a = 3,8886 нм, c = 10,5483, Z = 1) [10]. Данное водород-замещенное соединение часто используют в качестве

промежуточного соединения для синтеза новых веществ со структурой Диона-Якобсона с помощью реакций ионного обмена.

Изменение структурных характеристик приводит к высокой ионной проводимости за счет движения катионов в межслоевом пространстве [24]. Кроме того, катионные замещения не разрушают структуру перовскита, ввиду ее гибкости, а создаваемые таким образом искажения в структуре являются причиной возникновения магнитных и электрических свойств, следовательно обуславливают расширение спектра функциональных свойств. Однако данные свойства в значительной степени зависят от метода синтеза, поэтому исследование и улучшение способов получения слоистых перовскитов не теряет актуальности.

Особенности синтеза фаз Диона-Якобсона

Реакции ионного обмена являются наиболее распространенной формой низкотемпературного синтеза слоистых перовскитов. Слоистые перовскиты имеют высокую реакционную способность: ионы между слоями легко замещаются другими ионами или ионными группами, при этом характеристики слоистого перовскита изменяются, но без нарушения структуры. Перовскиты разного типа имеют различные расстояния между слоями, ионы металлов с малым радиусом с большей вероятностью образуют перовскит со структурой Раддлесдена-Поппера, а ионы металлов с большим радиусом – перовскит со структурой Диона-Якобсона. В статье [30] показано, что введение некоторого количества ионов металлов с малым радиусом в пространство между перовскитными блоками слоистого соединения может значительно улучшить ионную проводимость соединения. Целевые продукты, полученные в результате твердофазных реакций, отличаются высокой стабильностью, но часто не удовлетворяют потребностям по производительности. Сообщается, что ионы с разными радиусами могут замещать друг друга посредством реакции ионного обмена, что является еще одним способом модификации перовскитоподобных соединений [1].

Если катион А имеет большой радиус (Rb^+ или Cs^+), сообщается, что двойные ниобаты состава $ABiNb_2O_7$ могут быть получены непосредственно методом твердофазного синтеза. Отличительной особенностью твердофазного синтеза

является использование избыточного количества (от 20 до 50%) исходного вещества – источника щелочного металла, как правило, карбоната металла [8, 28].

В случае малого радиуса (Na^+ или Li^+) упоминаются только реакции ионного обмена [28]. В статье [29] KBiNb_2O_7 также синтезирован с помощью реакции ионного обмена, т.к. отмечается, что попытка получения данного соединения прямым твердофазным синтезом при выбранном температурном режиме из оксидов Bi_2O_3 , Nb_2O_5 и карбоната калия не удалась [25].

Кроме того, выявлено, что может происходить замещение как в случае большего катиона на меньший, так и наоборот [29].

В работе [24] для получения KLaNb_2O_7 в качестве исходных веществ использовались K_2CO_3 , La_2O_3 и Nb_2O_5 . Наилучшими условиями твердофазного синтеза, как показали исследования, являлись: $T = 1250^\circ\text{C}$ в течение двух часов при соотношении K: La: Nb = 0,62: 0,90: 2,00. Метод полимеризованного комплекса, в свою очередь, имеет больше преимуществ, поскольку он позволяет получить однородные, мелкоцирстальные порошки высокой чистоты при умеренных условиях, требующих более короткого времени нагревания при значительно более низкой температуре для получения слоистых фотокатализаторов с малым размером частиц (высокой площадью поверхности) по сравнению с твердофазной реакцией [10]. Более того, метод полимеризованного комплекса позволяет избежать потерь ионов в ходе синтеза, а следовательно, сохранить стехиометрию в составе.

При прямом нагревании K_2CO_3 , Nd_2O_3 и Nb_2O_5 основным полученным продуктом является NdNbO_4 , что указывает на термодинамическую неустойчивость KNdNb_2O_7 . Авторы [27] считают, что образцы KNdNb_2O_7 не могут быть получены прямым взаимодействием исходных компонентов при высокой температуре. При этом возможен синтез метастабильных фаз KNdNb_2O_7 двухступенчатым катионным обменом, начиная с $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$ (DJ) и далее через $\text{NaNdNb}_2\text{O}_7$ (RP).

Чрезвычайно важным случаем ионного обмена является процесс замещения катионов межслоевого металла на протоны (протонирование). В статье [10] описаны детали синтеза HLaNb_2O_7 новым методом полимеризованного комплекса.

Характерные свойства и перспективы разработки новых материалов

Двойные ниобаты состава ABiNb_2O_7 (A=щелочной метал) еще не находят широкого применения на практике, ввиду недостаточной изученности, но довольно большое количество ученых экспериментально вывели некоторые важные данные об их свойствах. $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ и $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ являются самыми изученными соединениями из них.

Присутствие Bi^{3+} с инертной парой электронов ($6s^2$), внедренного в блоки перовскита, ответственно за полярные характеристики соединения фазы Диона-Якобсона $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ (Пр. гр. $\text{P}2_1\text{am}$), о которых сообщили Lightfoot и его сотрудники [8; 26]. В работе [5] исследованы ферроэлектрические свойства соединений фазы Диона-Якобсона ABiNb_2O_7 (A = Rb и Cs). Авторы указывают, что температуры Кюри для $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ и $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ составляют 1098 ± 5 °C и 1033 ± 5 °C соответственно. Однако, результаты [16] противоречат этим данным: сообщается о температуре Кюри $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ равной 945°C, из чего, очевидно, следует необходимость дальнейших исследований.

В работе [4] авторы обнаружили чрезвычайно низкую теплопроводность в кристаллической структуре фазы Диона-Якобсона $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$: при комнатной температуре $\approx 0,4$ $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, что в 5 раз меньше, чем теплопроводность наиболее часто используемого теплового барьера – стабилизированного оксидом иттрия диоксидом циркония (YSZ).

KLaNb_2O_7 обладает отличной ионообменной способностью, а его протон-замещенная форма показывает достаточную кислотность по Бренстеду-Лоури для реакции с органическими основаниями, такими как пиридин [9; 13].

Стоит упомянуть о том, что KLaNb_2O_7 является светочувствительным материалом, обладающим свойством поглощения ультрафиолетового излучения, и его слоистая структура имеет естественные преимущества для подготовки тонкопленочных фотоэлектрических устройств [33].

Авторы [27] экспериментально пришли к выводу, что материалы из KNdNb_2O_7 можно отнести к антиферроэлектрикам.

Развитие многих областей науки и техники связано с использованием многокомпонентных оксидных материалов. Доступ к материалам с ионной проводимостью является основой для создания новых топливных элементов, без которых прогресс в современных технологиях труден. Этот вопрос связан с химическими соединениями, обладающими набором перспективных свойств для создания электродных материалов и мембран топливных элементов. Известен ряд оксидных материалов с суперионной проводимостью. Отмечается, что такие материалы, полученные путем замены ионов щелочных металлов (Li , Na) на протоны, обладают суперионной проводимостью, высокой электронной проводимостью и каталитическими свойствами.

HLaNb_2O_7 вызвал большой интерес благодаря своим разнообразным превосходящим свойствам с высокой стабильностью, нетоксичностью и высокой каталитической активностью в процессе расщепления воды [10]. В ряде работ показано, что подобные соединения, состоящие из октаэдров NbO_6 , могут быть катализатором разложения воды с выделением H_2 при облучении УФ-светом [11; 14; 19; 23]. Показано, что фотокаталитическая активность HLaNb_2O_7 зависит от условий синтеза: соединений, полученное методом полимеризованного комплекса, показало гораздо более высокую каталитическую активность по сравнению с веществом, полученным по керамической технологии.

HLaNb_2O_7 новым методом полимеризованного комплекса, который используется как катализатор для фотокаталитического разложения воды с выделением H_2 при облучении УФ-светом (метанол – донор электронов, Pt – промотирующий катализатор). Полученные результаты сравнивали с образцами, подготовленными традиционным методом высокотемпературного твердофазного синтеза [10].

Кроме того, в работе [6] доказано, что нанокомпозит $\text{HLaNb}_2\text{O}_7/(\text{Pt}, \text{TiO}_2)$ обладает высокой эффективностью фотодеградации метилового оранжевого, причем его фотокаталитическая активность стабильна и продолжительна.

Таким образом, в ходе анализа сведений о фазах Диона-Якобсона, представленных в литературе, выявлена перспективность разработки материалов с данной структурой. Показано, что существует зависимость между способом синтеза и свойствами полученных соединений. Обнаружено, что сведений о твердофазном синтезе недостаточно. Из этого следует предположение о возможности получения данного типа соединений по керамической технологии с использованием различных прекурсоров: нитратов, оксалатов и карбонатов соответствующих металлов.

Список литературы

1. Кулиш Л.Д. Исследование топохимических процессов в слоистых перовскитоподобных титанатах. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – СПб., 2017. – 120 с.
2. Aurivillius, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices I. The Structure Type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$. // Arkiv kemi. 1949. V. 1. PP. 463–480.
3. Benedek, N.A. Origin of Ferroelectricity in a Family of Polar Oxides: The Dion-Jacobson Phases. // Inorganic Chemistry. 2014. V. 53. №7. PP. 3769–77.
4. Cahill, D.G., Melville, A., Schlom, D.G., & Zurbuchen, M.A. «Low Thermal Conductivity of $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ Epitaxial Layers. // Applied Physics Letters. 2010. V. 96. №12. P. 121903.
5. Chen, C., Ning, H., Lepadatu, S., Cain, M., Yan, H., & Reece, M.J. Ferroelectricity in Dion-Jacobson ABiNb_2O_7 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) Compounds. // Journal of Materials Chemistry. 2015. C. 3. №1. PP. 19–22.
6. Cheng, Y., Wu, J., Xu, C., Li, T. Research on Preparation and Photocatalytic Properties of $\text{HLaNb}_2\text{O}_7/\text{(Pt, TiO}_2)$. // Chemical Production and Technology. 2004. V. 11. №2. PP. 10–13.
7. Dion, M., Ganne, M., Tournoux, M. Nouvelles familles de phases $\text{MIMII}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ à feuillets «perovskites». // Materials Research Bulletin. 1981. V. 16. №11. PP. 1429–1435.

8. Goff, R.J., Keeble, D., Thomas, P.A., Ritter, C., Morrison, F.D., & Lightfoot, P. Leakage and Proton Conductivity in the Predicted Ferroelectric CsBiNb₂O₇. // Chemistry of Materials. 2009. V. 21. №7. PP. 1296–1302.
9. Gopalakrishnan, J., Bhat, V., Raveau, B. AILaNb₂O₇: A new series of layered perovskites exhibiting ion exchange and intercalation behaviour. // Materials Research Bulletin. 1987. V. 22. PP. 413–417.
10. Huang, Y., Weim Y., Fan, L., Huang, M., Lin, J., & Wu, J. Photocatalytic Activities of HLaNb₂O₇ Prepared by Polymerized Complex Method. // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. V. 34. №13. PP. 5318–25.
11. Huang, Y.F., Xie, Y.M., Fan, L.Q., Li, Y.B., Wei, Y.L., Lin, J.M., Wu, P. Synthesis and photochemical properties of La-doped HCa₂Nb₃O₁₀. // International Journal of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. №22. PP. 6432–6438.
12. Jacobson, A.J., Johnson J.W., Lewandowski J.T. Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of K[Ca₂Nan-3Nb_nO_{3n+1}]. // Inorganic chemistry. 1985. V. 24. №23. PP. 3727–3729.
13. Jacobson, A.J., Lewandowski, J.T., & Johnson. J.W. Ion exchange of the layered perovskite KCa₂Nb₃O₁₀ by protons. // Journal of the Less Common Metals. 1986. V. 116. №1. PP. 137–146.
14. Kato, H., Kobayashi, H., Kudo, A. Role of Ag⁺ in the band structures and photocatalytic properties of AgMO₃ (M: Ta and Nb) with the perovskite structure. // The Journal of Physical Chemistry B. 2002. V. 106. №48. PP. 12441–12447.
15. Knapp, M.C. Investigations into the Structure and Properties of Perovskites, Layered Perovskites, and Defect Pyrochlores. // Ph.D. Thesis. The Ohio State University. 2006. 179 p.
16. Li, B.-W., Osada, M., Ozawa, T. C., Sasaki, T. RbBiNb₂O₇: A New Lead-Free High-Tc Ferroelectric. // Chemistry of Materials. 2012. V. 24. №16. PP. 3111–3113.
17. Liang Z. Synthesis and Characterization of New Layered Perovskite Phases. // A dissertation for doctor's degree. University of Science and Technology of China. 2009. 132 p.

18. Lichtenberg, F. Synthesis of Perovskite-Related Layered $AnBnO_{3n+2} = ABOX$ Type Niobates and Titanates and Study of Their Structural, Electric and Magnetic Properties. // Progress in Solid State Chemistry. 2001. V. 29. №1–2. PP. 1–70.
19. Liu, J.W., Chen, G., Li, Z.H., Zhang Z.G. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of $ATaO_3$ and $ANbO_3$ ($A = Na$ and K). // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. №13. PP. 2269–2272.
20. Montasserasadi, D., Granier, M.W., Spinu, L., Rai, S.C., Zhou, W., Wiley, J. Synthesis and characterization of the rare-earth Dion-Jacobson layered perovskites, $APrNb_2O_7$ ($A=Rb$, Cs and $CuCl$). // Dalton Transactions. 2015. V. 44. №23. PP. 10654–10660.
21. Ruddlesden, S.N., Popper. P. New compounds of the K_2NiF_4 type. // Acta Crystallographica. 1957. V. 10. №8. PP. 538–539.
22. Riddlesden, S.N., Popper. P. The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure. // Acta Crystallographica. 1958. V. 11. №1. PP. 54–55.
23. Sarahan, M.C., Carroll, E.C., Allen, M., Larsen, D.S., Browning, N.D., Osterloh, F.E. $K_4Nb_6O_{17}$ -derived photocatalysts for hydrogen evolution from water: nanoscrolls versus nanosheets. // Journal of Solid State Chemistry. 2008. V. 181. №7. PP. 1678–1683.
24. Sato, M., Abo, J., Jin, T., & Ohta, M. Structure Determination of $KLaNb_2O_7$ Exhibiting Ion Exchange Ability by X-Ray Powder Diffraction. // Solid State Ionics. 1992. V. 51. №1–2. PP. 85–89.
25. Shimazu, M., Tanokura, Y., & Tsutsumi, S. X-Ray Diffraction and Dielectric Studies on the $K_2BiNb_5O_{15}$ - $K_2LaNb_5O_{15}$ System. // Japanese Journal of Applied Physics, Part 1. 1989. V. 28. PP. 1877–1881.
26. Snedden, A., Knight, K.S., Lightfoot, P. Structural Distortions in the Layered Perovskites $CsANb_2O_7$ ($A = Nd$, Bi). // Journal of Solid State Chemistry. 2003. V. 173. PP. 309–313.

-
27. Subhadip, M., Gibbs, A.S., Zhang, W., Halasyamani, P.S., Benedek, N.A., & Hayward, M.A. Polar Structures of KNdNb₂O₇ and KNdTa₂O₇. // Chemistry of Materials. 2020. V. 32. №18. PP. 7965–72.
28. Subhadip, M., Khalsa, G., Kaaret, J.Z., Zhang, W., Batuk, M., Gibbs, A.S., Hadermann, J., Halasyamani, P.S., Benedek, N.A., & Hayward, M.A. The Influence of the 6s₂ Configuration of Bi³⁺ on the Structures of A'BiNb₂O₇ (A' = Rb, Na, Li) Layered Perovskite Oxides. // Dalton Transactions. 2021. V. 50. №42. PP. 15359–15369.
29. Subhadip, M., Zhang, W., Batuk, M., Gibbs, A.S., Hadermann, J., Halasyamani, P.S., & Hayward, M.A. The Crystal and Defect Structures of Polar KBiNb₂O₇. // Dalton Transactions. 2022. V. 51. №5. PP. 1866–1873.
30. Thangadurai, V., Shukla, A.K., Gopalakrishnan, J. Proton conduction in layered perovskite oxides. // Solid State Ionics. 1994. V. 73. №1–2. PP. 9–14.
31. Viciu, L., Caruntu, G., Royant, N., Koenig, J., Zhou, W.L., Kodenkandath, T.A., Wiley, J.B. Formation of Metal-Anion Arrays within Layered Perovskite Hosts. Preparation of a Series of New Metastable Transition-Metal Oxyhalides, (MCl)LaNb₂O₇ (M=Cr, Mn, Fe, Co). // Inorganic chemistry. 2002. V. 41. №13. PP. 3385–3388.
32. Viciu, L., Golub, V.O., Wiley J.B. Structural, thermal and magnetic characterization of the manganese oxyhalide layered perovskite, (MnCl)LaNb₂O₇. // Journal of Solid State Chemistry. 2003. V. 175. №1. PP. 88–93.
33. Wu, L., Zhang, H., Zhang, J., Guo, C., Ji, Z., Bai, X. Preparation and PL properties of the layered down-conversion material: KLa_{0.90}Nb₂O₇: Eu³⁺. // Journal of Optoelectronics Laser. 2015. V.26. №12. PP. 2340–2345.