

На правах рукописи

Митрофанова Анна Владимировна

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ  
БЕРТОЛЛИДОВ РАЗНОГО СТРУКТУРНОГО ТИПА В  
СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМАХ ДВОЙНЫХ  
ТИТАНАТОВ И НИОБАТОВ**

специальность 1.4.1 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

**Научный руководитель:** **Фортальнова Елена Александровна**  
кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

**Официальные оппоненты:** **Гудилин Евгений Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заместитель декана факультета наук о материалах, заведующий кафедрой наноматериалов ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»  
**Князев Александр Владимирович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»  
**Ломанова Наталья Александровна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Центра физики наногетероструктур лаборатории новых неорганических материалов ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе» РАН

Защита диссертации состоится «17» июня 2025 г. В 15 ч 00 мин на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций 0200.002 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал №2 (ауд. 708).

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан «15» мая 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
ПДС 0200.002 «Химические науки»  
кандидат химических наук

Е.Б. Маркова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Анализ состояний и тенденций развития области науки о перовскитоподобных соединениях и их практических приложениях позволяет утверждать, что как в фундаментальном, так и в прикладном плане исследование этой группы материалов в ближайшие десятилетия будет оставаться на переднем крае науки. Прогресс в поиске, исследовании и разработке новых материалов и принципов их применения будет в значительной мере определять развитие новых областей техники.

Перовскитоподобные соединения активно используют в современной технике. Они являются основой для создания термоиндикаторов, светодиодов, различных датчиков, резисторов и конденсаторов, а также могут использоваться в катализе и запоминающих устройствах. Трендом последних лет является разработка экономичных альтернативных источников энергии. К одним из наиболее привлекательных возобновляемых ресурсов относится солнечная энергия. Развитие солнечной энергетики считается не только экономически, но и экологически перспективным. Органо-неорганические гибридные перовскиты, обладающие электронной или дырочной проводимостью, все чаще применяют при разработке таких источников энергии, о чем свидетельствует растущее количество публикаций в научной периодике.

Одним из методов получения слоистых перовскитов является твердофазный синтез, однако считается, что некоторые соединения получить по керамической технологии нельзя. Этот факт связан с волатильностью ряда прекурсоров при высоких температурах обжига.

Для улучшения электрофизических, оптических и каталитических свойств перовскитоподобных соединений используют модификацию катионного состава. Допирование, как правило, существенно не нарушает общий структурный мотив, однако может оказывать значительное влияние на физические характеристики образующихся фаз. Катионные замещения в фазах Диона-Якобсона, представляющих собой разновидность слоистых перовскитоподобных соединений с общей формулой  $A'[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$ , где  $A'$  – ион щелочного металла,  $A$  – ион щелочноземельного или редкоземельного элемента,  $B$  – ион переходного металла в основном,  $m$  – число слоев в пределах перовскитного блока, проводят с помощью реакций ионного обмена и интеркаляции, характерных для этого типа структур. Методики твердофазного синтеза, несмотря на простоту проведения, в основном используют для получения прекурсоров с целью дальнейшей модификации методами мягкой химии. Кроме методики синтеза, исходные вещества также могут оказывать значительное влияние на фазообразование и получение чистых фаз, пригодных для дальнейшего использования в различных технологических процессах.

В связи с этим представляется актуальным изучение влияния условий синтеза, природы исходных веществ и количества волатильных в условиях высокотемпературного твердофазного синтеза прекурсоров на формирование фаз со структурой Диона-Якобсона, их свойства и возможность участия в реакциях ионного обмена.

**Степень разработанности темы.** Фазы со структурой Диона-Якобсона были впервые получены, охарактеризованы и выделены в отдельный класс слоистых перовскитоподобных структур в 1980 году. На протяжении 45 лет изучаются новые соединения со структурой данного типа, совершенствуются методы синтеза и открываются интересные способы применения. С каждым годом растет количество публикаций, связанных с получением и изучением свойств слоистых перовскитоподобных структур, что свидетельствует о неугасающем интересе ученых всего мира к этой теме.

Наиболее изученными являются соединения, содержащие в составе катионы с большим ионным радиусом ( $\text{Cs}^+$  и  $\text{Rb}^+$ ) в пространстве между перовскитными блоками. В публикациях сообщается о наличии ионной проводимости и каталитической активности таких соединений, кроме того, многие из них проявляют сегнетоэлектрические свойства. Сообщается, что для твердофазного синтеза фаз со структурой Диона-Якобсона необходимо использовать избыточное количество прекурсора щелочного металла, однако обоснованию выбранного избытка (от 10 до 50 мол. %) в публикациях уделяется мало внимания. Этот параметр методики синтеза может оказывать существенное влияние на состав и структуру полученных соединений, их свойства и поведение в реакциях ионного обмена.

**Целью** данной работы являлось исследование возможности формирования фаз со структурой Диона-Якобсона с различным количеством слоев октаэдров  $\text{VO}_6$  в пределах перовскитоподобного блока – ниобатов  $A'ANb_2O_7$  ( $m=2$ ) и частично замещенных ниобием титанатов (далее титанониобатов)  $A'A_2Ti_2NbO_{10}$  ( $m=3$ ), изучение влияния природы прекурсоров и их количества на фазообразование, исследование активности фаз Диона-Якобсона в реакциях ионного обмена, а также комплексный анализ с помощью различных физико-химических методов состава, структуры и свойств полученных фаз.

В соответствии с поставленной целью работы были определены **задачи**:

- выявление общих тенденций фазообразования в многокомпонентных системах;
- проведение реакций ионного обмена с замещением катионов позиции  $A'$  полученных фаз со структурой Диона-Якобсона на ионы  $\text{H}^+$  и поиск методик оценки этих процессов;
- исследование термической устойчивости полученных фаз.

#### **Научная новизна.**

1. Получены закономерности формирования объектов исследования составов  $A'ANb_2O_7$  ( $A' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Ag}^+$ ;  $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ) и  $A'A_2Ti_2NbO_{10}$  ( $A' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Ag}^+$ ;  $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ ) в твердой фазе с помощью современного комплекса физико-химических методов;

2. В полученных сериях  $\text{K}^+$  содержащих фаз  $KANb_2O_7$  ( $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ) и  $KA_2Ti_2NbO_{10}$  ( $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ ) выявлены корреляции природы солевого  $\text{K}^+$  содержащего прекурсора с формированием слоистых перовскитоподобных структур в твердой фазе;

3. Выявлена возможность получения фаз со структурой Диона-Якобсона состава  $RbANb_2O_7$  ( $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ ) и  $RbBi_2Ti_2NbO_{10}$  в широком концентрационном интервале  $Rb^+$  содержащего прекурсора: от стехиометрического количества до 25 мол. % и от стехиометрического количества до 100 мол. %, соответственно;

4. Для слоистых перовскитоподобных фаз со структурой Диона-Якобсона  $RbANb_2O_7$  ( $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ ) и  $RbA_2Ti_2NbO_{10}$  ( $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ ) охарактеризованы потери летучих соединений рубидия в ходе высокотемпературного твердофазного синтеза;

5. На примере серии  $Rb^+$  содержащих составов  $Rb_{1+y}Bi_2Ti_2NbO_{10}$  показано влияние избыточного количества нитрата рубидия на процесс формирования слоистой структуры, особенности последующих реакций ионного обмена и сопровождающих их фазовых равновесий;

6. Получены Н-замещенные формы  $H_n(RbA)_{1-n}Nb_2O_7$  ( $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ ) и  $H_n(RbA_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$  ( $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ ), изучена их термическая устойчивость, предложена методика расчета степени замещения с учетом перераспределения катионов между позициями ( $A'$ ) в межслоевом пространстве и позициях ( $A$ ) в структуре перовскитоподобных блоков;

7. Впервые по керамической технологии синтезированы и охарактеризованы  $K^+$  содержащие фазы Диона-Якобсона  $KBi_2Ti_2NbO_{10}$  и  $KPr_2Ti_2NbO_{10}$ , изучена их реакционная способность в процессах ионного обмена.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза ряда фаз со слоистой перовскитоподобной структурой Диона-Якобсона, влиянию природы и количества прекурсора щелочного металла на фазообразование и их свойства, изучено температурное поведение и каталитические свойства полученных фаз. На примере ниобатов и титанониобатов показано, что преимущественным направлением протекания каталитической реакции превращения этанола является дегидрирование с образованием ацетальдегида. Введение в структуру полиэдров  $Ti(IV)$  приводит к повышению температуры начала реакции превращения этанола и снижает выход продукта, в то время как присутствие катионов  $Ag^+$  позволяет снизить энергию активации и увеличивает эффективность процесса.

**Методология и методы исследования.** В работе описан синтез по керамической технологии и изучен процесс фазообразования слоистых ниобатов  $A'ANb_2O_7$  ( $A' = K^+, Rb^+, Ag^+$ ;  $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ ) и титанониобатов  $A'A_2Ti_2NbO_{10}$  ( $A' = K^+, Rb^+, Ag^+$ ;  $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$ ) и показана активность объектов исследования в реакциях замещения катионов ( $A'$ ) межслоевого пространства структуры ионами  $H^+$ . Полученные соединения охарактеризованы широким набором физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, термогравиметрический анализ, диэлектрическая спектроскопия. Изучена каталитическая активность ряда полученных соединений в реакции превращения этанола.

### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Совокупность данных о фазообразовании ниобатов  $A'ANb_2O_7$  ( $A' = H^+, K^+, Rb^+, Ag^+$ ;  $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ ) и титанониобатов  $A'A_2Ti_2NbO_{10}$  ( $A' = H^+, K^+, Rb^+, Ag^+$ ;  $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$ ) при использовании различных солевых прекурсоров, содержащих катион щелочного металла (нитраты рубидия и калия, карбонат и моногидрат оксалата калия).

2. Влияние избыточного количества солевого прекурсора в исходной шихте на фазообразование и последующий процесс ионного обмена полученных фаз Диона-Якобсона состава  $Rb_{1-y}Bi_2Ti_2NbO_{10}$ ;

3. Миграция катионов в структуре фаз Диона-Якобсона между позициями  $A'$  и  $A$ , ее взаимосвязь с количеством солевого прекурсора в исходной шихте и последующими фазовыми равновесиями в процессе ионного обмена.

**Степень достоверности результатов исследования.** Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью методик синтеза и использованием широкого ряда современных физико-химических методов анализа, дополняющих и подтверждающих друг друга. Полученные данные имеют логически объяснимые закономерности, дополняют и подтверждают ранее опубликованные теоретические и экспериментальные данные. Основные результаты исследований опубликованы в российских и зарубежных научных журналах и прошли апробацию на российских и международных конференциях.

**Личный вклад автора** состоит в поиске, анализе и обобщении информации по теме исследования; подборе условий и осуществлении синтеза образцов по керамической технологии и реакцией ионного обмена; получении спектральных характеристик синтезированных соединений; изучении температурного поведения исходных соединений и объектов исследования; анализе, интерпретации и обобщении результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены и обсуждены на XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2020 г.), XIV Международной научно-практической конференции «Актуальные Проблемы Химии» для докторантов, магистрантов и молодых ученых, посвященной 98-летию общенационального лидера Гейдара Алиева (Баку, 2021 г.), XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) (Екатеринбург, 2021 г.), Десятом Международном междисциплинарном молодежном симпозиуме «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (Ростов-на-Дону, 2021 г.), XXV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2022 г.), Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ – оз. Байкал, 2022 г.), шестой Международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, РУДН, 2022 г.), XXVI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2023 г.), XXIV Международной научно-практической конференции

студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2023 г.), XIV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 2024 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы 13 докладов.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, включающего 115 наименований. Работа изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 76 рисунков и 30 таблиц.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Введение.** Обоснована актуальность темы, изложены основные тенденции и направления изучения перовскитоподобных соединений, указаны способы применения и методы модификации состава для улучшения физико-химических параметров изучаемых объектов, сформулированы цель и основные задачи исследования.

**I. Литературный обзор.** Систематизированы и проанализированы данные о слоистых перовскитоподобных структурах семейств Ауривиллиуса, Раддлсдена-Поппера и Диона-Якобсона. Изложен подробный анализ публикаций по особенностям синтеза, строению, свойствам и применению фаз Диона-Якобсона  $A'[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$ , где  $A'$  – ион щелочного металла,  $A$  – ион щелочноземельного или редкоземельного элемента,  $B$  – ион переходного металла с различным количеством слоев в пределах перовскитного блока ( $m=2-4$ ). Описана возможность и методы модификации фаз Диона-Якобсона, полученных по керамической технологии, с помощью мягкой химии: реакции ионного обмена и интеркаляции. На основании обобщения результатов анализа литературных данных, выявлены три направления исследования, отраженные в целях и задачах диссертационной работы: изучение влияния состава солевого прекурсора щелочного металла

### **II. Экспериментальная часть.**

#### **Методы исследования**

Процесс фазообразования изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы были получены на дифрактометрах ДРОН-7 (НПП «Буревестник», Россия) и Tongda TDM-20 (Китай):  $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1.54056 \text{ \AA}$ ,  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ ,  $\tau = 5 \text{ сек}$ ,  $2\theta = 5^\circ \div 70^\circ$  (ЦКП ФХИ РУДН).

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФСА) позволяет качественно и количественно оценить состав исследуемых объектов. Анализ проведен на приборе CLEVER C-31 (ЗАО «ЭЛЕРАН», Россия), 40 кВ, 100  $\mu\text{A}$ , 0.05 мм, 100 с (ЦКП ФХИ РУДН).

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре IRSpirit iS50 (Shimadzu, Япония):  $4000\text{--}350\text{см}^{-1}$ , НПВО (алмаз). Спектры комбинационного

рассеяния (КР) были получены с помощью КР-спектрометра EnSpectr R532:  $\lambda = 532 \text{ нм}$ ,  $100\text{--}4000\text{см}^{-1}$ .

Процесс взаимодействия компонентов в исходных смесях и температурные изменения в полученных образцах исследовали с помощью дифференциально-термического и термогравиметрического анализа (ДТА/ТГА). ДТА/ТГА выполнен на теормоанализаторе SDT Q-600 (TA Instruments, США):  $\Delta T = 20\text{--}1000^\circ\text{C}$ ,  $v = 10 \text{ град/мин}$ .

Исследования микроструктуры синтезированных объектов проводились с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотографии получены на микроскопе Tescan VEGA 3 SBH (Чехия) с вольфрамовым термокатодом (ФГУП «ЦНИИХМ»).

Диэлектрические свойства были исследованы методом диэлектрической спектроскопии на переменном токе с использованием моста HP 4284A «Agilent 4284A Precision LCR Meter» (HP, Япония): диапазон частот  $10 \text{ Гц} - 10 \text{ кГц}$  ( $1 \text{ В}$ ), интервал температур  $300\text{--}1300 \text{ К}$  ( $27\text{--}1027^\circ\text{C}$ ).

### ***Исходные вещества***

В качестве исходных соединений для синтеза объектов исследования по керамической технологии были использованы оксиды ниобия(V) (99.99%), титана(IV) (99.99%), висмута(III) (99%), лантана(III) (99.9%), неодима(III) (99.9%), смешанный оксид празеодима(III, IV) (99.9%), а также способные к разложению при взаимодействии с компонентами смеси соли щелочных металлов (нитрат рубидия (99%); карбонат, нитрат, моногидрат оксалата калия (99%)) и нитрат серебра (99%). Согласно литературным данным основными прекурсорами, содержащими катионы щелочного металла, являются карбонаты, нитраты используются реже, а информации об оксалатах обнаружено не было. Для формирования однофазного образца необходим избыток соли одновалентного металла виду того, что летучесть соединений калия и рубидия, а также потери серебра в ходе синтеза, связанные с легкостью разложения его нитрата, препятствуют формированию фаз со слоистой структурой Диона-Якобсона.

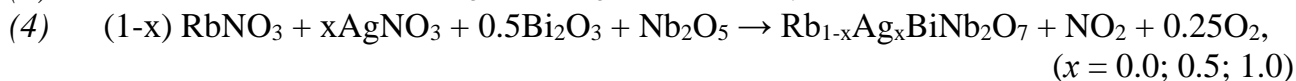
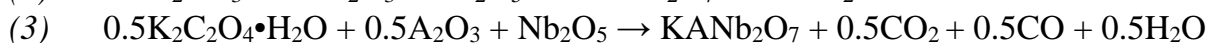
**Объектами исследования** являлись слоистые перовскитоподобные фазы со структурой Диона-Якобсона с различным числом слоев пределах перовскитоподобного слоя  $A'A\text{Nb}_2\text{O}_7$  с  $m=2$  ( $A' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Ag}^+$ ;  $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ) и титанониобатов  $A'A_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  с  $m=3$  ( $A' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Ag}^+$ ;  $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ ). Были выбраны значения 25 мол. % избытка прекурсора щелочного металла для фаз с  $m = 2$  и 50 мол. % избытка для фаз с  $m = 3$ . Также для оценки возможности получения фазы  $\text{Rb}_{1+y}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  был рассмотрен концентрационный интервал  $y = 0.00 - 1.00$ ,  $\Delta y = 0.25$ .

Описаны результаты ДТА/ТГА исходных смесей объектов исследования. Условия синтеза были выбраны исходя из анализа литературных данных и результатов ДТА/ТГА исходной шихты. Образцы обжигали в муфельной печи СНОЛ 10/11 в диапазоне температур от  $800^\circ\text{C}$  до  $1200^\circ\text{C}$ . Суммарные уравнения реакций твердофазного синтеза для стехиометрических составов представлены

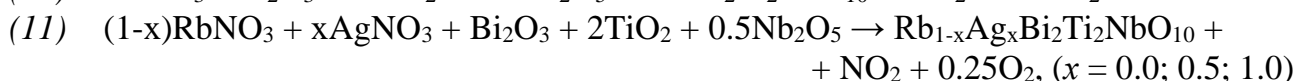
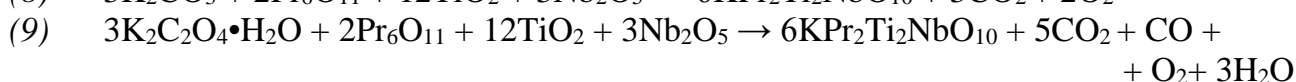
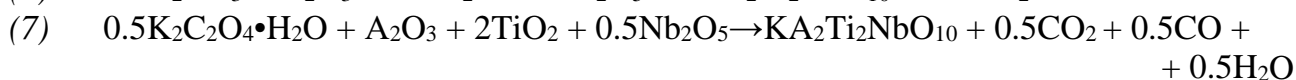
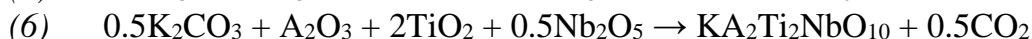
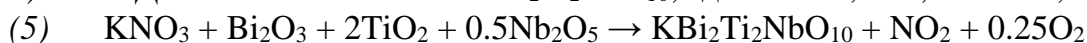


ниже. Расчет сверхстехиометрического количества проводился на основании мольных соотношений компонентов шихты.

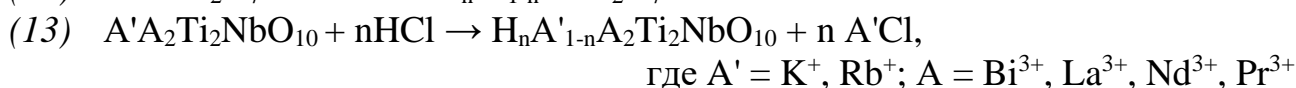
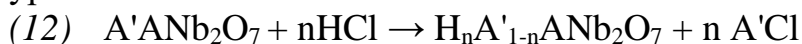
1) Фазы Диона-Якобсона с  $m = 2$   $A'ANb_2O_7$ , где  $A' = K^+, Rb^+$ ,  $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ :



2) Фазы Диона-Якобсона  $m = 3$   $A'A_2Ti_2NbO_{10}$ , где  $A' = K^+, Rb^+$ ,  $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ :



Полученные по керамической технологии однофазные образцы со структурой Диона-Якобсона и различным числом слоев в пределах перовскитного блока ( $m = 2, 3$ ) были исследованы в реакциях ионного обмена с избытком 2М HCl ( $T=40^\circ C$ , 14 дней). Реакции протекали в соответствии с уравнениями:



### III. Обсуждение результатов.

#### **Ниобаты с $m=2$ $KANb_2O_7$ $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$**

Выявлены основные тенденции фазообразования  $K^+$  содержащих ниобатов. Избыточное количество прекурсора калия в целом благоприятствует формированию слоистой перовскитоподобной структуры, а использование стехиометрического количества соли калия приводит к формированию фазы пироклорного типа.

В образцах  $KBiNb_2O_7$  независимо от состава соли калия фазообразование протекает через формирование слоистых перовскитоподобных фаз со структурой Ауривиллиуса в силу стабильности группировки  $(Bi_2O_2)^{2+}$ , а получение чистой фазы Диона-Якобсона с  $m=2$  затруднено ввиду существенных потерь летучих соединений калия в ходе высокотемпературного обжига.

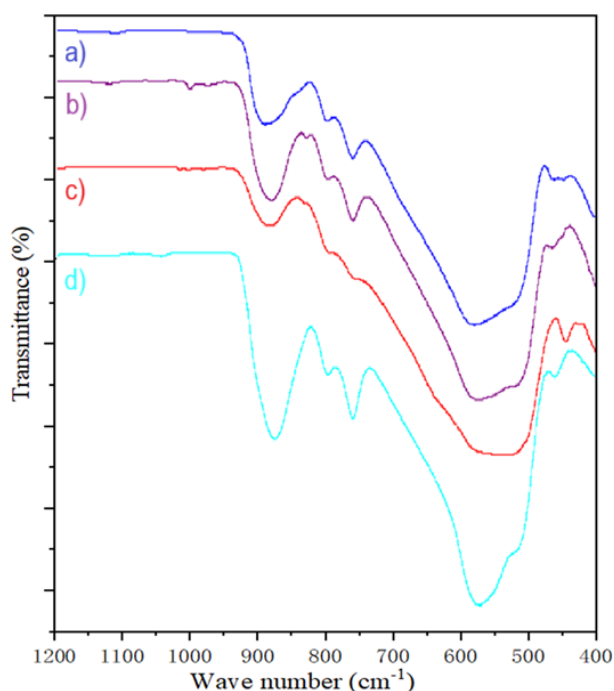
На формирование чистой фазы  $KLaNb_2O_7$  кроме избыточного количества прекурсора калия существенное влияние оказывает состав соли. При использовании  $K_2CO_3$  и  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  фаза со слоистой структурой Диона-Якобсона формируется на поздних этапах синтеза, к чему могли привести побочные реакции взаимодействия оксида лантана(III) с образующимся в ходе разложения солевых компонентов  $CO_2$ . Это не позволяет фазообразованию

завершиться, а дальнейшее повышение температуры приводит к разрушению слоистой структуры. Нитрат калия в качестве прекурсора не создает предпосылок для побочных реакций, чем способствует формированию фазы Диона-Якобсона. Фазообразование протекает через образование ниобатов калия и лантана(III) на промежуточных этапах синтеза. Получен однофазный образец  $KLaNb_2O_7$  при использовании 25 мол. % избытка  $KNO_3$ , получены параметры элементарной ячейки путем индицирования дифрактограммы, сингония ромбическая.

Для получения слоистых структур состава  $KNdNb_2O_7$  необходимы более высокие температуры синтеза, что, закономерно, приводит к большим потерям летучих соединений калия. Для предотвращения формирования фазы пироклорного типа следует использовать более существенный избыток  $K^+$

содержащего компонента в исходной шихте.

Данные дифракционных исследований подтверждены спектральными методами. ИК-спектр однофазного образца  $KLaNb_2O_7$  характеризуется двумя группами полос поглощения:  $\sim 950-830 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sim 830-740 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к колебаниям связей Nb-O в октаэдрах  $NbO_6$  структуры перовскитного блока вблизи межслоевого пространства и в объеме блоков, соответственно. Наличие примесных слоистых фаз другого семейства в исследованных объектах, а также фазы пироклорного типа, приводит к изменению вида спектров и снижению интенсивности или исчезновению характеристичной для фаз Диона-Якобсона полосы в высокочастотном диапазоне волновых чисел (рис.1).



**Рисунок 1.** ИК спектры образцов после обжига в муфельной печи при  $T=1000^\circ\text{C}$   
 а)  $KLaNb_2O_7$  (стех.  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ),  
 б)  $KLaNb_2O_7$  (25 мол. % изб.  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ),  
 в)  $KLaNb_2O_7$  (25 мол. % изб.  $K_2CO_3$ ),  
 г)  $KLaNb_2O_7$  (25 мол. % изб.  $KNO_3$ )

### **Ниобаты с $m=2$ $RbANb_2O_7$ $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$**

Результаты дифракционных исследований показывают, что независимо от количества нитрата рубидия в исходной шихте фаза Диона-Якобсона с  $m=2$  формируется во всех образцах  $RbANb_2O_7$   $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$  уже на начальном этапе синтеза. Фазообразование завершается при повышении температуры синтеза до  $900^\circ\text{C}$ . Путем индицирования дифрактограмм получены параметры элементарных ячеек синтезированных фаз, а также методом РФСА определены потери летучих соединений рубидия (табл. 1). Несмотря на значительную нестехиометрию состава, структура фаз Диона-Якобсона сохраняется, дифрактограммы не содержат непроиндицированных рефлексов. Это связано с

частичным переходом ионов из позиции А в позицию А' структуры Диона-Якобсона  $A'ANb_2O_7$ , что подтверждается экспериментами по ионному обмену (см. *Н-замещенные ниобаты со структурой Диона-Якобсона с  $m = 2$* ).

**Таблица 1**

Параметры элементарных ячеек  $RbANb_2O_7$  ( $m = 2$ ), где  $A=Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ .

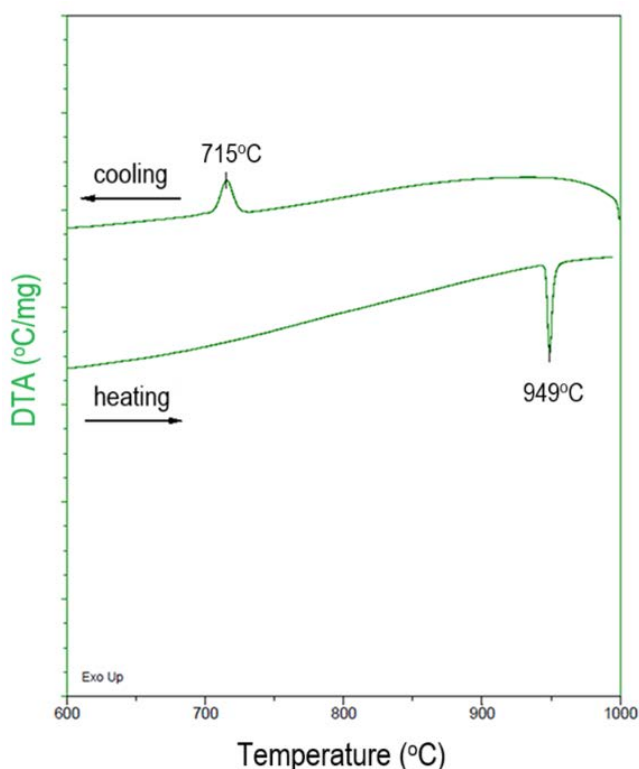
Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	Состав по данным РФСА
$RbBiNb_2O_7$ (стех. $RbNO_3$ )	$7.592 \pm 0.007$	$7.711 \pm 0.008$	$22.48 \pm 0.02$	$1316 \pm 5$	–
$RbBiNb_2O_7$ (25 мол. % изб. $RbNO_3$ )	$7.625 \pm 0.008$	$7.739 \pm 0.005$	$22.49 \pm 0.01$	$1327 \pm 3$	$Rb_{0.52}BiNb_2O_{6.76}$
$RbLaNb_2O_7$ (стех. $RbNO_3$ )	$7.564 \pm 0.007$	$7.678 \pm 0.001$	$22.45 \pm 0.03$	$1304 \pm 1$	–
$RbLaNb_2O_7$ (25 мол. % изб. $RbNO_3$ )	$7.579 \pm 0.008$	$7.693 \pm 0.008$	$22.46 \pm 0.02$	$1310 \pm 8$	$Rb_{0.90}LaNb_2O_{6.95}$
$RbNdNb_2O_7$ (стех. $RbNO_3$ )	$7.523 \pm 0.009$	$7.655 \pm 0.009$	$22.39 \pm 0.02$	$1289 \pm 3$	–
$RbNdNb_2O_7$ (25 мол. % изб. $RbNO_3$ )	$7.561 \pm 0.001$	$7.679 \pm 0.006$	$22.40 \pm 0.03$	$1300 \pm 3$	$Rb_{0.94}NdNb_2O_{6.97}$

В ИК и КР-спектрах всех полученных твёрдых растворов  $RbANb_2O_7$ , где  $A=Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ , проявляется полоса в высокочастотном диапазоне волновых чисел, характерная для структур типа фаз Диона-Якобсона, относящаяся к колебаниям связей металл-кислород в октаэдрах перовскитных блоков вблизи межслоевого пространства, претерпевающих наибольшее искажение.

Исследовано температурное поведение полученных объектов. На кривой ДТА ниобата рубидия висмута, полученного с использованием 25 мол. % избытка нитрата рубидия, проявляются два небольших обратимых термоэффекта. Первый  $\sim 810$ - $840^\circ\text{C}$  характеризует переход ниобата рубидия висмута в промежуточную метастабильную фазу. Вторым  $\sim 913$ - $917^\circ\text{C}$  – относится к переходу «сегнетоэлектрик – параэлектрик». Полученный ниобат рубидия висмута термически устойчив до  $1100^\circ\text{C}$ . Стоит отметить отсутствие термоэффектов или их низкую интенсивность в образце со стехиометрическим количеством исходного нитрата рубидия, что обусловлено миграцией катионов между позициями А' в межслоевом пространстве и А в перовскитных блоках слоистой структуры  $A'ANb_2O_7$ , наиболее характерной для висмут(III) содержащих образцов. Аналогичный результат получен при исследовании ниобата рубидия висмута методом диэлектрической спектроскопии. А на кривых ДТА образцов  $RbANb_2O_7$  ( $A= La^{3+}, Nd^{3+}$ ) после финальной стадии обжига проявляется один обратимый термоэффект при  $T \sim 480^\circ\text{C}$  с гистерезисом  $\sim 20^\circ$ . Причем при увеличении содержания ионов рубидия в составе образца температура фазового перехода незначительно снижается.

#### **Ниобаты с $m=2$ $Rb_{1-x}Ag_xBiNb_2O_7$ $x = 0.0; 0.5; 1.0$**

Изучена возможность получения  $Ag^+$  содержащих ниобатов состава  $Rb_{1-x}Ag_xBiNb_2O_7$  со слоистой структурой. По данным РФА, удалось зафиксировать присутствие фазы Диона-Якобсона в составе  $Ag^+$  содержащих образцов, однако независимо от количества прекурсора одновалентного металла объекты  $Rb_{1-x}Ag_xBiNb_2O_7$  с  $x = 0.5; 1.0$  многофазны. Результат исследования показывает, что она характеризуется узкой областью гомогенности, поэтому



**Рисунок 2.** Кривые ДТА  $Rb_{1-x}Ag_xBiNb_2O_7$  с  $x = 1.0$  нагревание и охлаждение.

использование существенных ( $\geq 0.50$ ) количеств  $Ag^+$  содержащих компонентов в исходной шихте не позволяет получить монофазные образцы.

Для образцов  $Rb_{1-x}Ag_xBiNb_2O_7$  с  $x = 1.0$  основной в которых является фаза со структурой пироклора независимо от содержания нитрата серебра в исходной шихте, характерен переход в устойчивую высокотемпературную фазу при  $\sim 950^\circ C$ . При охлаждении образца эта фаза стабильна до  $715^\circ C$  и только ниже этой температуры претерпевает обратное превращение (рис. 2).

### ***H*-замещенные ниобаты со структурой Диона-Якобсона с $m = 2$**

Синтез фаз  $H_nA'_{1-n}ANb_2O_7$  на основе полученных ниобатов со структурой Диона-Якобсона

проводили методом ионообменных реакций. Данный процесс не разрушает структуру слоистого перовскита и не влияет на симметрию элементарной ячейки (табл. 2). Её объём закономерно уменьшается ввиду меньшего ионного радиуса катиона  $H^+$  по сравнению с  $Rb^+$ . Различие в параметрах *H*-замещенных фаз  $H_n(RbLa)_{1-n}Nb_2O_7$  и  $H_n(KLa)_{1-n}Nb_2O_7$  ( $n$  – степень замещения) обусловлено частичным сохранением катионов щелочного металла в составе полученных фаз.

**Таблица 2**

Параметры элементарных ячеек *H*-замещенных образцов.

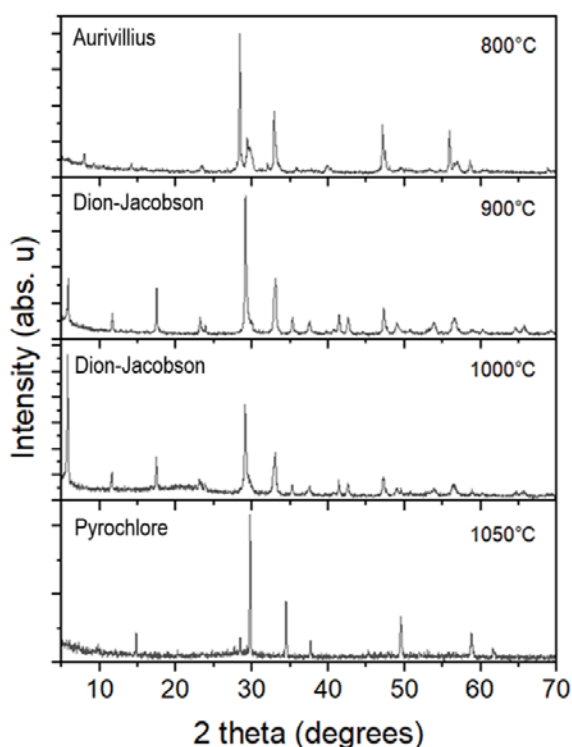
Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$H_n(RbBi)_{1-n}Nb_2O_7$ (25 мол. % изб. $RbNO_3$ )	$7.587 \pm 0.006$	$7.665 \pm 0.009$	$22.50 \pm 0.02$	$1308 \pm 1$
$H_n(RbLa)_{1-n}Nb_2O_7$ (25 мол. % изб. $RbNO_3$ )	$7.543 \pm 0.009$	$7.677 \pm 0.005$	$22.40 \pm 0.02$	$1297 \pm 1$
$H_n(KLa)_{1-n}Nb_2O_7$ (25 мол. % изб. $KNO_3$ )	$7.507 \pm 0.007$	$7.656 \pm 0.002$	$22.07 \pm 0.03$	$1269 \pm 1$

ИК-спектроскопический анализ *H*-замещенных образцов подтверждает данные дифракционных исследований. Полосы в диапазоне волновых чисел  $\sim 900\text{--}750\text{ см}^{-1}$  в *H*-замещенных образцах смещены в высокочастотную область относительно полос в образцах до реакции ионного обмена, что указывает на уменьшение длины связи Nb–O в октаэдрах вблизи межслоевого пространства ввиду искажения структуры при уменьшения катионного радиуса замещающего иона  $H^+$  в межслоевом пространстве.

Показано, что термическая устойчивость образцов в ряду  $H_n(RbBi)_{1-n}Nb_2O_7$  –  $H_n(RbLa)_{1-n}Nb_2O_7$  –  $H_n(RbNd)_{1-n}Nb_2O_7$  понижается с  $600^\circ C$  до  $540^\circ C$  при уменьшении атомной массы катиона в позиции А структуры  $H_nA'_{1-n}ANb_2O_7$ .

### Титанониобаты с $m = 3$ $KA_2Ti_2NbO_{10}A = Bi^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}$

Процесс формирования слоистых титанониобатов с  $m=3$  по характеру фазовых взаимодействий аналогичен процессу фазообразования в описанных выше ниобатах  $KANb_2O_7$  с  $m=2$ . Предпочтительным для получения фаз со



**Рисунок 3.** Сравнительный анализ дифрактограмм  $KBi_2Ti_2NbO_{10}$  (50 мол. % изб.  $K_2CO_3$ ) на различных стадиях термообработки.

слоистой структурой является избыточное (50 мол. %) количество соли калия в шихте, т. к. стехиометрическое соотношение компонентов в исходной смеси приводит к стабилизации фазы пироклорного типа. Для фаз  $KBi_2Ti_2NbO_{10}$  с избыточным содержанием солей калия в шихте характерно формирование слоистых структур из семейства Ауривиллиуса с различным числом слоев в перовскитном блоке ( $m = 2, 3$ ). Получен однофазный образец  $KBi_2Ti_2NbO_{10}$  при использовании 50 мол. % избытка  $K_2CO_3$ . Посредством индиферентного его дифрактограммы получены параметры элементарной ячейки (табл. 3). Увеличение температуры синтеза выше  $1000^\circ C$  в случае висмут(III) содержащих объектов нецелесообразно, ввиду критичных для существования слоистой структуры потерь летучих соединений щелочного металла, в

результате чего образуется фаза пироклорного типа (рис. 3).

Фазообразование  $KA_2Ti_2NbO_{10}$ , где  $A = La^{3+}, Nd^{3+}$ , имеет схожий характер: промежуточными фазами на первых этапах синтеза являются ниобаты и титанаты различного состава. Фаза со слоистой структурой Диона-Якобсона формируется в исследованных объектах при  $T > 900^\circ C$ , однако примесная фаза ниобата РЗЭ  $ANbO_4$  ( $A = La^{3+}, Nd^{3+}$ ) сохраняется в образцах и на последней стадии синтеза.

При использовании в качестве исходного вещества смешанного оксида празеодима  $Pr_6O_{11}$  для получения фаз Диона-Якобсона состава  $KPr_2Ti_2NbO_{10}$  необходимо восстановление празеодима(IV) до празеодима(III) в процессе синтеза. Поэтому нитрат калия, выделяющий кислород при разложении, не использовали. В качестве  $K^+$  содержащих солей были выбраны карбонат и оксалат. Выявлено, что присутствие карбоната калия в качестве прекурсора, независимо от его количества, не позволяет получить однофазный образец. А восстановительная способность СО, образующегося в результате разложения оксалата калия, способствует более активному протеканию восстановительного процесса  $Pr(IV) \rightarrow Pr(III)$  и приводит к формированию фазы Диона-Якобсона уже на начальных этапах синтеза. Введение 50 мол. % избытка  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  в

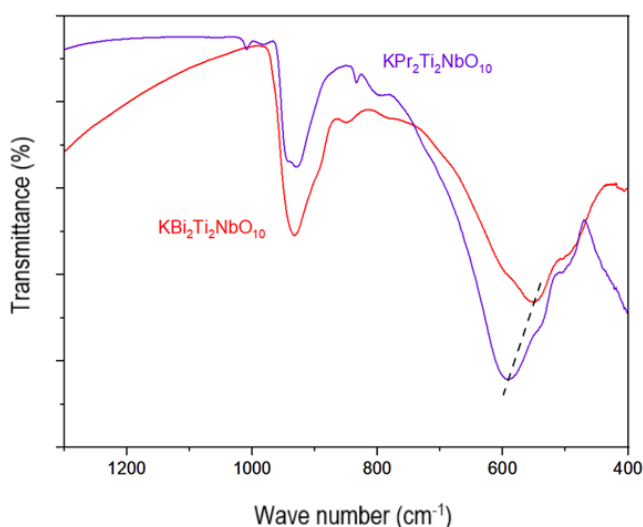
исходную шихту позволяет получить однофазный образец после обжига при  $T=1200^{\circ}\text{C}$ . Параметры элементарной ячейки титанониобатов получены путем индиферирования дифрактограмм (табл. 3).

**Таблица 3**

Параметры элементарных ячеек однофазных образцов со структурой Диона-Якобсона  $\text{KBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  и  $\text{KPr}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ .

Образец	Параметры			
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{KBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50мол.% $\text{K}_2\text{CO}_3$ )	$3.718 \pm 0.009$		$15.43 \pm 0.04$	$213 \pm 4$
$\text{KPr}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50мол.% $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	$3.81 \pm 0.02$	$3.59 \pm 0.02$	$15.39 \pm 0.08$	$210 \pm 6$

В ИК-спектрах однофазных образцов со структурой Диона-Якобсона присутствует характеристическая полоса в диапазоне волновых чисел при  $\sim 950\text{--}740\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям связей металл-кислород в полиэдрах перовскитоподобной структуры, близких к межслоевому пространству, которые претерпевают наибольшее искажение. При сравнении ИК-спектров образцов  $\text{KBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  и  $\text{KPr}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  отмечается смещение в высокочастотную область всех полос поглощения в спектре образца с празеодимом(III), относительно спектра образца с висмутом(III), что согласуется с результатами индиферирования дифрактограмм (табл. 3). Особенно заметно смещения полос в низкочастотном диапазоне  $\sim 740\text{--}470\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям связей  $\text{Ti--O}$  и  $\text{Nb--O}$  в объеме перовскитных блоков. Это связано со сжатием октаэдров  $\text{VO}_6$  перовскитных блоков при уменьшении радиуса катиона  $\text{Pr}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Bi}^{3+}$



**Рисунок 4.** ИК-спектры образцов  $\text{KBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  и  $\text{KPr}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ .

в позиции А структуры  $\text{KA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ . Кроме того, появление дополнительного плеча на низкочастотном склоне полосы  $\sim 740\text{--}470\text{ см}^{-1}$ , отнесенной к валентным колебаниям связей  $\text{Ti--O}$  и  $\text{Nb--O}$  в образце  $\text{KPr}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ , подтверждает данные РФА о понижении класса симметрии элементарной ячейки при уменьшении радиуса катиона в позиции А (рис. 4).

В КР-спектрах данных образцов наблюдаются аналогичные корреляции.

На кривой ДТА однофазного образца со структурой Диона-Якобсона  $\text{KBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  проявляется размытый обратимый термоэффект, относящийся к фазовым переходам I рода ( $\sim 895\text{--}983^{\circ}\text{C}$ ), который может быть связан с процессом разупорядочения в катионных позициях А и А' в кристаллической структуре  $\text{KBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ .

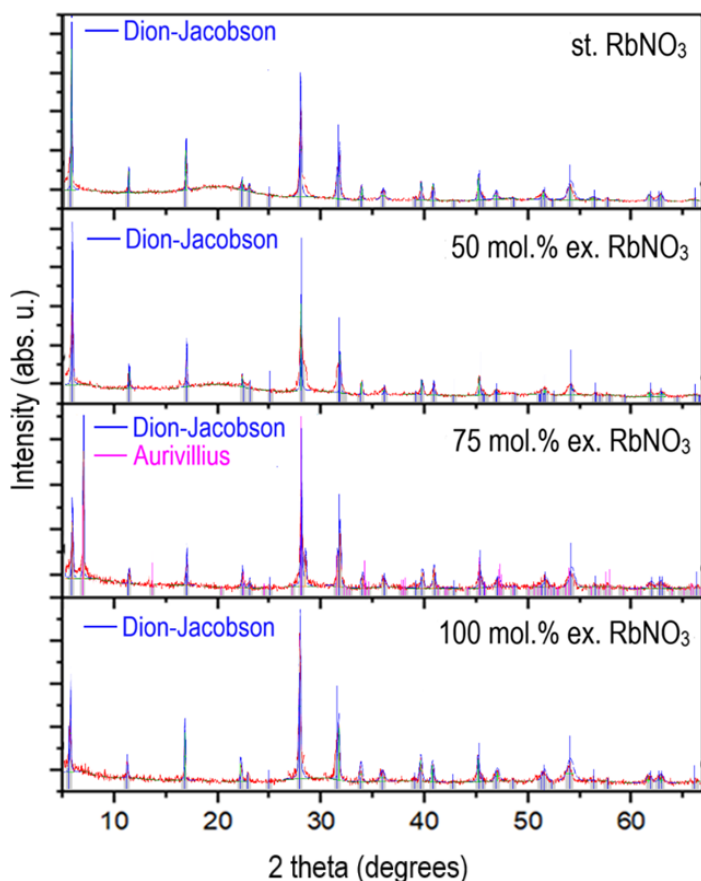
**Титанониобаты с  $m = 3$**   $\text{RbA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$   $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$

По сравнению с ранее описанными ниобатами  $\text{RbANb}_2\text{O}_7$  с  $m=2$ , формирование однофазных образцов со структурой Диона-Якобсона с тремя



слоями октаэдров в пределах перовскитного блока происходит при более высоких температурах ( $T_3=1000^\circ\text{C}$ ). Процесс формирования фазы со слоистой структурой протекает ступенчато и различается в зависимости от катиона в позиции А и количества прекурсора щелочного металла.

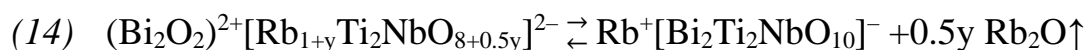
В случае титанониобатов рубидия висмута  $\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  количество введенного в исходную шихту исходного нитрата рубидия последовательно увеличивалось от стехиометрического соотношения до двухкратного избытка. В этом случае на промежуточных этапах синтеза образуются фазы со структурой Ауривиллиуса с различным числом слоев в пределах перовскитного блока ( $m=2, 3$ ). Повышение температуры термообработки приводит к формированию единственной фазы со структурой Диона-Якобсона в смесях, содержащих менее полуторакратного избытка нитрата рубидия в шихте. В образце с 75 мол. % избытка нитрата рубидия на второй стадии синтеза ( $T_2 = 900^\circ\text{C}$ ) сосуществуют фазы слоистых перовскитов Ауривиллиуса и Диона-Якобсона. При увеличении температуры обжига до  $T_3=1000^\circ\text{C}$  на дифрактограмме



**Рисунок 5.** Дифрактограммы образцов  $\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  с различным количеством исходного нитрата рубидия в шихте после  $T_3 = 1000^\circ\text{C}$

значительно увеличивается интенсивность рефлексов, относящихся к фазе Ауривиллиуса. Наиболее значительные изменения происходят в образце с двухкратным избытком нитрата рубидия. На второй стадии синтеза ( $T_2 = 900^\circ\text{C}$ ) он содержит только фазу со структурой Ауривиллиуса, но при повышении температуры обжига до  $T_3 = 1000^\circ\text{C}$  единственная фаза, выявленная в его составе, относится к семейству фаз Диона-Якобсона с  $m=3$ . Изменение структурного типа, очевидно, связано с миграцией  $\text{Rb}^+$  в межслоевое пространство, а  $\text{Bi}^{3+}$  в позиции А в перовскитных блоках. Этому процессу способствуют потери  $\text{Rb}^+$  содержащих компонентов при высокотемпературном обжиге (рис. 5).

Процесс взаимного превращения слоистых перовскитоподобных фаз различных семейств (Ауривиллиус  $\rightleftharpoons$  Дион-Якобсон) вблизи температуры плавления, с учетом потерь летучих соединений рубидия, может быть описан следующей схемой.



В случае титанониобатов  $\text{RbA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  с  $\text{A} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  формированию фазы Диона-Якобсона с  $m=3$  предшествует преимущественное образование фаз со структурой того же семейства, но с меньшим числом перовскитных слоев в блоке ( $m = 2$ ), а также ниобатов различного состава  $\text{La}_3\text{NbO}_7, \text{LaNbO}_4$ . Показано, что избыточное количество нитрата рубидия в исходной шихте благоприятствует получению чистых фаз  $\text{RbA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ , а при стехиометрическом соотношении компонентов в исходной шихте образцы остаются многофазными.

Полученные чистые фазы титанотиобатов кристаллизуются в тетрагональной сингонии, с параметрами, приведёнными в таблице 4. Количественная оценка их составов проведена на основании данных РФСА. Наибольшие потери рубидия характерны для висмут(III) содержащих образцов, что может быть обусловлено большей склонностью к катионному обмену между позициями  $\text{A}'$  в межслоевом пространстве и  $\text{A}$  в перовскитных блоках.

**Таблица 4**

Параметры элементарных ячеек  $\text{RbA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  ( $m=3$ ), где  $\text{A} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ .

Образец	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	Состав по данным РФСА
$\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (стех. $\text{RbNO}_3$ )	$3.845 \pm 0.002$	$15.272 \pm 0.06$	$225 \pm 7$	$\text{Rb}_{0.60}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.80}$
$\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (25 мол. % изб. $\text{RbNO}_3$ )	$3.844 \pm 0.004$	$15.25 \pm 0.01$	$225 \pm 3$	
$\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50 мол. % изб. $\text{RbNO}_3$ )	$3.845 \pm 0.002$	$15.27 \pm 0.06$	$225 \pm 7$	$\text{Rb}_{0.82}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.91}$
$\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (100 мол. % изб. $\text{RbNO}_3$ )	$3.841 \pm 0.003$	$15.25 \pm 0.08$	$225 \pm 1$	
$\text{RbLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50 мол. % изб. $\text{RbNO}_3$ )	$3.742 \pm 0.001$	$15.54 \pm 0.05$	$218 \pm 6$	$\text{Rb}_{0.90}\text{La}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.95}$
$\text{RbNd}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50 мол. % изб. $\text{RbNO}_3$ )	$3.671 \pm 0.002$	$15.67 \pm 0.05$	$209 \pm 7$	$\text{Rb}_{0.92}\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.96}$

Введение избытка  $\text{Rb}^+$  содержащего компонента в исходную шихту не приводит к существенному изменению объема элементарной ячейки фазы  $\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ . В ряду  $\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10} - \text{RbLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10} - \text{RbNd}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  наблюдается тенденция к уменьшению объема элементарной ячейки в образцах с 50 мол. % избытком нитрата рубидия. Это связано с уменьшением ионного радиуса катионов в позиции  $\text{A}$ , симметрия элементарной ячейки при этом не изменяется (табл. 4).

ИК- и КР-спектры всех полученных фаз характеризуются одинаковым набором полос поглощения, что подтверждает данные дифракционных исследований об их принадлежности к одному структурному типу.

На кривой ДТА фазы  $\text{Rb}_{0.82}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.91}$  проявляется размытый обратимый термоэффект в области  $\sim 925-951^\circ\text{C}$ , относящийся к фазовым превращениям I рода, очевидно связанный с изменениями в позициях  $\text{A}$  и  $\text{A}'$  кристаллической структуры.

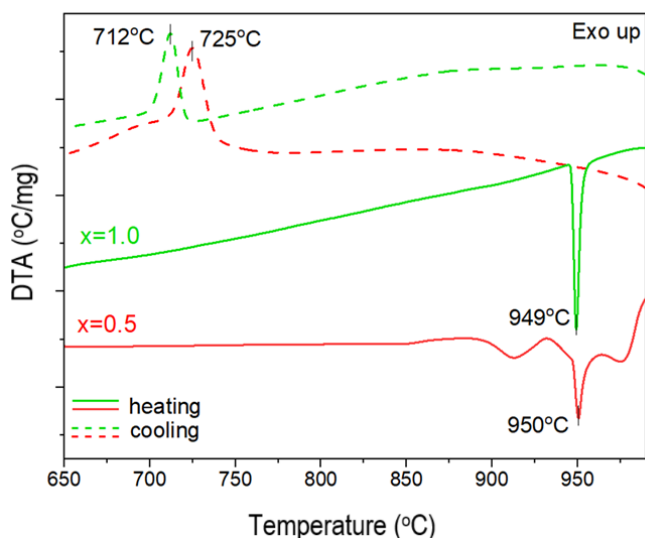
#### **Титанониобаты с $m=3$ $\text{Rb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ $x = 0.0; 0.5; 1.0$**

Анализ данных о фазообразовании в серии  $\text{Ag}^+$  содержащих составов титанониобатов рубидия висмута позволяет сделать заключение об узкой концентрационной и температурной области существования перовскитоподобной фазы со структурой Диона-Якобсона в данной сложнооксидной многокомпонентной системе. В этой системе более стабильна



фаза пироклорного типа в широком диапазоне концентраций катионов  $\text{Ag}^+$ . Согласно данным РФА, формирование фазы со слоистой структурой  $\text{Rb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  возможно при  $x \leq 0.5$ .

В  $\text{Rb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  с  $x = 0.5$ , содержащих катионы серебра и рубидия, согласно данным РФА на промежуточных этапах обжига присутствует как фаза пироклорного типа, так и фаза со слоистой структурой Диона-Якобсона. При исследовании температурного поведения этих образцов на кривой нагревания



**Рисунок 6.** Кривые ДТА  $\text{Rb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  с  $x = 0.5$ ; 1.0.

проявляются эффекты, характеризующие структурные изменения в обеих фазах, а на кривой охлаждения – только превращения в фазе пироклорного типа. Это подтверждает заключение о более узкой температурной области существования фазы Диона-Якобсона, чем пироклорной, в многокомпонентных  $\text{Ag}^+$  содержащих системах (рис. 6).

#### ***H-замещенные титанониобаты со структурой Диона-Якобсона с $m=3$***

Проведено исследование активности всех полученных описанных выше чистых фаз

$A'A_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  со структурой Диона-Якобсона с  $m=3$  в реакциях ионного обмена в 2М растворе  $\text{HCl}$ .

Сравнительный анализ дифрактограмм фазы  $\text{KBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  и образца, полученного после реакции ионного обмена, показал, что выдерживание в хлороводородной кислоте приводит к разрушению слоистой перовскитоподобной структуры Диона-Якобсона с формированием фаз на основе  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{KNbO}_3$ . Такой результат может быть связан с перераспределением ионов  $\text{K}^+$  и висмута(III) между межслоевым пространством и перовскитоподобными блоками исходной фазы со структурой Диона-Якобсона. Результаты исследования качественного состава фильтрата после реакции ионного обмена подтверждают предположение о частичной локализации катионов висмута(III) в межслоевом пространстве и переходе их в раствор в ходе взаимодействия с соляной кислотой.

Дифракционные картины образца с  $\text{KPr}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  до и после ионного обмена характеризуются схожим набором пиков. Однако, следует отметить изменение интенсивности рефлексов и их смещение в сторону больших углов  $2\theta$  на дифрактограмме H-замещенного образца, что свидетельствует о сохранении структуры Диона-Якобсона при уменьшении объема элементарной ячейки. Симметрия элементарной ячейки при этом меняется с ромбической на тетрагональную (табл. 3, 5), что также подтверждается спектроскопическими

исследованиями: уменьшением количества плеч на склонах полос поглощения Н-замещенного образца.

Анализ дифракционных картин серии фаз титанониобатов  $RbBi_2Ti_2NbO_{10}$  (табл. 4) после ионного обмена, показал, что образцы начала ряда до полуторакратного избытка нитрата рубидия в исходной шихте сохранили структуру фаз Диона-Якобсона. В образцах с 75 и 100 мол. % избытка  $RbNO_3$  замещение катионов позиции А' ионами  $H^+$  привело к значительным качественным изменениям. Изначально слоистая структура фазы Ауривиллиуса (рис. 5) в образце с 75 мол. % избытка  $RbNO_3$  перешла в структуру фазы Диона-Якобсона. Фазовый состав образца с двухкратным избытком нитрата рубидия (100 мол. %), с изначально слоистой структурой фазы Диона-Якобсона после ионного обмена, наоборот, представлял собой смесь двух слоистых фаз семейств Диона-Якобсона и Ауривиллиуса (см. уравнение 14). Замещение катионов позиции А' ионами  $H^+$  не приводит к изменению структурного типа в исходных фазах состава  $RbLa_2Ti_2NbO_{10}$  и  $RbNd_2Ti_2NbO_{10}$ .

Результаты ИК- и КР-спектроскопии подтверждают данные РФА о принадлежности кристаллической структуры полученных Н-замещенных фаз Диона-Якобсона с  $m=3$ . При уменьшении радиуса катиона в позиции А наблюдается смещение обеих групп полос поглощения  $\sim 973-887$  и  $\sim 784-446$   $cm^{-1}$  в высокочастотную область, что подтверждает данные об уменьшении объема элементарной ячейки. Класс симметрии элементарной ячейки в ходе ионного обмена не меняется (табл. 4, 5).

**Таблица 5**

Параметры элементарной ячейки Н-замещенных образцов.

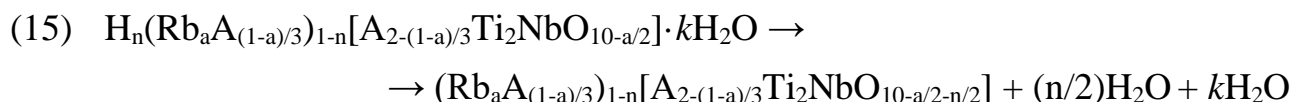
Образец	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$H_n(RbBi_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (стех. $RbNO_3$ )	$3.843 \pm 0.008$	$15.25 \pm 0.05$	$225 \pm 2$
$H_n(RbBi_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (50 мол. % изб. $RbNO_3$ )	$3.845 \pm 0.006$	$15.21 \pm 0.04$	$224 \pm 7$
$H_n(RbBi_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (75 мол. % изб. $RbNO_3$ )	$3.83 \pm 0.01$	$15.31 \pm 0.01$	$224 \pm 2$
$H_n(RbBi_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (100 мол. % изб. $RbNO_3$ )	$3.82 \pm 0.01$	$15.27 \pm 0.07$	$223 \pm 3$
$H_n(RbLa_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (50 мол. % изб. $RbNO_3$ )	$3.725 \pm 0.008$	$15.60 \pm 0.03$	$216 \pm 3$
$H_n(RbNd_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (50 мол. % изб. $RbNO_3$ )	$3.62 \pm 0.01$	$15.53 \pm 0.05$	$203 \pm 4$
$H_n(KPr_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (50 мол. % изб. $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ )	$3.61 \pm 0.01$	$15.26 \pm 0.06$	$199 \pm 3$

Фильтраты, слитые с осадков Н-форм, были изучены с помощью качественных реакций и методом РФСА, подтверждено присутствие в растворе катионов рубидия, висмута(III), лантана(III), неодима(III), соответственно. Полученный результат указывает на то, что катионы  $Bi^{3+}/La^{3+}/Nd^{3+}$  так же способны находиться в слабосвязанной позиции межслоевого пространства А' слоистой структуры Диона-Якобсона и, как следствие, участвовать в реакции ионного обмена наряду с ионами  $Rb^+$ .

Исследование температурного поведения образцов методом ДТА/ТГА показало, что при этом происходит разрушение слоистой перовскитной структуры с образованием фазы пироклорного типа и ниобатов различного состава. Этот процесс сопровождается экзотермическим эффектом при  $T > 650^\circ C$ . В ряду фаз  $H_n(RbBi_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$  (табл. 5) температура этого термоэффекта понижается на  $\sim 15^\circ C$  с увеличением содержания катионов

рубидия, то есть легкоплавкого компонента. При этом наблюдается корреляция температуры этого же эффекта с радиусом катиона в позиции А слоистой перовскитной структуры: температура эффекта повышается от 681 до 939°С с уменьшением радиуса катиона  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{La}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ .

Количественно оценить степень замещения катионов позиции А' ионами  $\text{H}^+$  исходных фаз Диона-Якобсона можно, комбинируя методы ДТА/ТГА и РФСА. Уменьшение массы в процессе нагревания образцов происходит в два этапа: за счет удаления адсорбированной/кристаллизационной воды (до ~200°С) и воды, образовавшейся в результате разложения Н-формы (до ~500°С):



Сравнительный анализ экспериментальных массовых потерь  $\Delta m_{\text{эксп.}}$  с теоретическими расчетами при максимально возможной степени замещения идеальной структуры  $\Delta m_{\text{теор.}}$  приведены в таблице 6.

Принимая во внимание потери катионов рубидия в ходе высокотемпературного синтеза, а также возможность миграции ионов между позициями А' и А слоистой структуры, зависимость между степенью замещения и потерей массы на второй ступени массовых потерь кривой ТГА можно представить в виде:

$$(16) \quad \frac{m[(\text{Rb}_a\text{A}_{\frac{1-a}{3}})_{1-n}[\text{A}_{2-\frac{1-a}{3}}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\frac{a}{2}-\frac{n}{2}}]]}{m[(\frac{n}{2})\text{H}_2\text{O}]} = F = \\ = \frac{(2 - \frac{1-a}{3}n) \cdot M(\text{A}) + 2 \cdot M(\text{Ti}) + M(\text{Nb}) + (a - an) \cdot M(\text{Rb}) + (10 - \frac{a}{2} - \frac{n}{2}) \cdot M(\text{O})}{(\frac{n}{2}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})},$$

где  $m$  – масса навески вещества (мг),  $F$  – гравиметрический фактор,  $M$  – молярная масса соответствующего атома или молекулы (г/моль).

Тогда  $n$  и  $k$  – адсорбированной/кристаллизационной воды равны:

$$(17) \quad n = \frac{2a \cdot M(\text{Rb}) + 4 \cdot M(\text{Bi}) + 4 \cdot M(\text{Ti}) + 2 \cdot M(\text{Nb}) + 2 \cdot (10 - \frac{a}{2}) \cdot A(\text{O})}{F \cdot M(\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot A(\text{Rb}) + A(\text{O})},$$

$$(18) \quad k = n * \frac{m[k\text{H}_2\text{O}]}{2m[\frac{n}{2}\text{H}_2\text{O}]}$$

**Таблица 6**

**Результаты ТГА Н-замещенных образцов.**

Образец	$\Delta m_1$ , %	$\Delta m_2$ , %	$\Delta m_{\text{эксп.}}$ , %	$\Delta m_{\text{теор.}}$ , %	Предполагаемый состав
$\text{H}_n(\text{RbBi}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (стех. $\text{RbNO}_3$ )	0.17	1.09	1.26	1.17	$\text{H}_{0.92}\text{Rb}_{0.05}\text{Bi}_{1.88}\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.80} \cdot 0.07\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_n(\text{RbBi}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50 мол. % изб. $\text{RbNO}_3$ )	0.42	1.16	1.58		$\text{H}_{0.99}\text{Rb}_{0.01}\text{Bi}_{1.94}\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.91} \cdot 0.19\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_n(\text{RbBi}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (75 мол. % изб. $\text{RbNO}_3$ )	2.78	2.14	4.92		—
$\text{H}_n(\text{RbBi}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (100 мол. % изб. $\text{RbNO}_3$ )	8.89	11.99	20.88		—
$\text{H}_n(\text{RbLa}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50 мол. % изб. $\text{RbNO}_3$ )	5.99	1.42	7.41	1.43	$\text{H}_{1.0}\text{La}_{1.96}\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.95} \cdot 2.11\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_n(\text{RbNd}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50 мол. % изб. $\text{RbNO}_3$ )	3.87	1.26	5.13	1.41	$\text{H}_{0.93}\text{Rb}_{0.07}\text{Nd}_{1.97}\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.8} \cdot 1.43\text{H}_2\text{O}$

Как видно, полученные результаты для висмут(III) содержащих образцов коррелируют с содержанием нитрата рубидия в исходной смеси до реакции ионного обмена. С увеличением содержания катионов рубидия степень замещения (n) возрастает, то есть увеличивается активность образцов для последующих реакций интеркаляции и получения соединений, являющихся основой для солнечных элементов.

### ***Каталитическая активность образцов***

Показана каталитическая активность ниобата рубидия висмута со структурой фаз Диона-Якобсона и  $\text{Ag}^+$  содержащих фаз со структурой пироклорного типа в реакции конверсии этанола до ацетальдегида с выходом 38%.

### **Выводы**

1. Выявлены основные закономерности фазообразования объектов исследования состава  $\text{KANb}_2\text{O}_7$  ( $m=2$ ), где  $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  и  $\text{KA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  ( $m=3$ ), где  $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$  в зависимости от количества  $\text{K}^+$  содержащего прекурсора в исходной шихте: в присутствии ионов  $\text{Bi(III)}$  и  $\text{La(III)}$  избыточное количество соли калия благоприятствует формированию фазы Диона-Якобсона, а введение аналогичного избытка в смеси, содержащие тугоплавкие оксиды неодима(III) и празеодима(III, IV), является недостаточным, вследствие более высоких температур синтеза и, закономерно, бóльших потерь летучих соединений калия.

2. Установлено, что влияние калиевого прекурсора на формирование фаз Диона-Якобсона ( $A'[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]$ , где  $m=2, 3$ ) определяется с одной стороны процессами его разложения в ходе фазообразования, с другой – катионом в позиции А: при  $A = \text{Bi}^{3+}$  целесообразно использование карбонатного прекурсора; при  $A = \text{La}^{3+}$  предпочтителен нитрат калия, в качестве прекурсора, т.к. способствует формированию однофазных продуктов; при  $A = \text{Pr}^{3+}$  наиболее эффективный прекурсор – оксалат калия.

3. Впервые получены по керамической технологии фазы со структурой Диона-Якобсона с  $m=3$   $\text{KBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  и  $\text{KPr}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ , кристаллизующиеся в тетрагональной и ромбической сингонии, соответственно.

4. Выявлена возможность формирования фаз со структурой Диона-Якобсона состава  $\text{RbANb}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ) и  $\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  в широком концентрационном интервале  $\text{Rb}^+$  содержащего прекурсора. Объём элементарной ячейки  $\text{RbANb}_2\text{O}_7$  снижается при уменьшении радиуса катиона в позиции А.

5. Для слоистых перовскитоподобных фаз со структурой Диона-Якобсона  $\text{RbANb}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ) и  $\text{RbA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  ( $A = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ) охарактеризованы потери летучих соединений рубидия в ходе высокотемпературного твердофазного синтеза. Установлено, что они снижаются в ряду:  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{La}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ .

6. Показано, что перовскитоподобные слоистые фазы Диона-Якобсона в  $\text{Ag}^+$  содержащих многокомпонентных системах  $\text{Rb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{BiNb}_2\text{O}_7$  ( $m=2$ ),  $\text{Rb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  ( $m=3$ ) формируются в узком концентрационном диапазоне

( $0.0 < x \leq 0.5$ ). В реакции превращения этанола каталитическая активность фаз со структурами пирохлора и Диона-Якобсона, полученных в этой серии, направлена на дегидрирование этанола с образованием ацетальдегида. Присутствие ионов  $\text{Ag}^+$  позволяет снизить энергию активации дегидрирования и увеличить выход продукта.

7. Выявлено, что введение в состав исходных смесей серии  $\text{Rb}_{1+y}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  избытка  $\text{RbNO}_3$  более 50 % приводит к миграции катионов между позициями А ( $\text{Bi}^{3+}$ ) в перовскитоподобном блоке и А' ( $\text{Rb}^+$ ) в межслоевом пространстве и преимущественному формированию в нём устойчивой группировки  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , характерной для фаз Ауривиллиуса. В ходе отжига при температурах  $\geq 1000^\circ\text{C}$  с частичным удалением избыточного количества катионов  $\text{Rb}^+$  сопровождается перераспределением катионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Rb}^+$  между позициями А и А' и образованием структуры фаз Диона-Якобсона. Аналогичные фазовые превращения (фаза Ауривиллиуса – фаза Диона-Якобсона) происходят и при удалении катионов  $\text{Bi}^{3+}$  из межслоевого пространства в реакциях ионного обмена с участием фаз Ауривиллиуса.

8. Получены Н-замещенные формы  $H_n(\text{RbA})_{1-n}\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ) и  $H_n(\text{RbA}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  ( $\text{A} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ). Их термическая устойчивость снижается при уменьшении радиуса катиона в позиции А перовскитных блоков:  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{La}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ . Предложена методика расчета степени замещения (n) на основании данных ДТА/ТГА и РФСА, учитывающая перераспределение катионов между позициями А' и А в структуре фаз Дион-Якобсона.

### **Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

#### *Международные базы данных научного цитирования:*

1. Mitrofanova A.V., Fortal'nova E.A., Safronenko M.G., Politova E.D., Mosunov A.V., Venskovsky N.U. Effects of Substitutions of Titanium(IV) Ions by Iron(III) and Niobium(V) Ions on Phase Formation in Lanthanide-Containing Systems Comprising Layered Bismuth Titanate Ferrite. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. V. 65(11): 1654-1661. DOI: 10.1134/S0036023620110133.
2. Mitrofanova A.V., Fortalnova E.A., Safronenko M.G., Politova E.D. Properties of lanthanide containing Aurivillius phases  $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Ferroelectrics, 2022. V. 590. № 01. P. 9-16. DOI: 10.1080/00150193.2022.2037934.
3. Mitrofanova A.V., Fortalnova E.A., Safronenko M.G., Politova E.D., Mosunov A.V. Phase formation and properties of bismuth ferrotitanates substituted by heavy lanthanide ions (Tb, Er, Ho, Yb). ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2025. V. 68. N 1. P. 48-54. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7085.

#### *Перечень ВАК:*

4. Митрофанова А.В., Крутая М.Д., Пузиков И.С., Хуан Ч., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Фазообразование слоистых титанатниобатов  $\text{KA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ ,  $\text{A}=\text{Bi(III)}, \text{Pr(III)}$ . Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 118–125. DOI: 10.14529/chem250110.

### *Конференции:*

5. Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г., Политова Е.Д., Мосунов А.В. Двойные катионные замещения в структуре слоистого титаната феррита висмута: синтез, фазообразование, свойства. // Материалы XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020 г.). 2020. С. 275.
6. Митрофанова А.В., Долгачёв Д.Ю., Сафроненко М.Г., Фортальнова Е.А. Слоистые перовскиты со структурой Диона-Якобсона  $RbANb_2O_7$  ( $A = Bi^{3+}, La^{3+}$ ): синтез, фазообразование, ионообменные реакции. // Materials of XIV International Scientific Conference of postgraduates, masters and young researchers on «Actual Problems Of Chemistry» Dedicated to 98th anniversary of National Leader Heydar Aliyev (Baku, May 25-26, 2021). 2021. С. 205-207.
7. Митрофанова А.В., Симакова Е.А., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г., Политова Е.Д. Лантаноид содержащие фазы Ауривиллиуса состава  $Ln_2Bi_3FeTi_3O_{15}$ . // Материалы XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) (Екатеринбург, 25-28 августа 2021г.), Екатеринбург: Уральский федеральный университет. 2021. С. 103.
8. Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г., Мосунов А.В. Фазообразование, свойства и ионообменные реакции двойных ниобатов со структурой Диона-Якобсона  $RbANb_2O_7$  ( $A = Bi^{3+}, La^{3+}$ ). // Труды Десятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (Ростов-на-Дону, 27-28 декабря 2021 г.). Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2021. Вып. 10. Т. 1. С. 173-175.
9. Митрофанова А.В., Нислин А.А., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Влияние прекурсоров и стехиометрии на фазообразование слоистого перовскитоподобного ниобата калия висмута. В сб.: XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 19-21 апреля 2022 г.). 2022. С. 198.
10. Хуан Ч., Митрофанова А.В. Перспективы получения перовскитоподобных соединений со структурой Диона-Якобсона и влияние прекурсоров на их фазообразование, структуру и свойства. В сб.: Образование и наука в современных реалиях: материалы Всероссийской научно-практической конференции (Чебоксары, 1 июня 2022 г.). 2022. С. 13-19.
11. Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Влияние прекурсоров на фазообразование, структуру и свойства фаз Диона-Якобсона состава  $KANb_2O_7$  ( $A = Bi, La$ ). В сб.: Всероссийская научная конференция с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ – оз. Байкал, 1-7 июля 2022 г.). 2022. С. 390.
12. Mitrofanova A.V., Krutaya M.D., Puzikov I.S., Fortalnova E.A., Safronenko M.G. Features of solid state synthesis of Dion-Jacobson phases  $ABi_2Ti_2NbO_{10}$  ( $A=K^+, Rb^+$ ) and their properties. In: Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in synthesis and complexing сборник тезисов

шестой Международной научной конференции (Москва, 26-30 сентября 2022 г.). 2022. Р. 341.

13. Хуан Ч., Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Влияние лантаноид содержащих прекурсоров на фазообразование и свойства слоистых перовскитоподобных ниобатов калия лантана и калия неодима. В сб.: XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) тезисы докладов. Нижний Новгород. 2023. С. 339.

14. Пузиков И.С., Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Слоистый титанат ниобат рублидия висмута: синтез, свойства, ионный обмен. XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 18–20 апреля 2023 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2023. с.317.

15. Крутая М.Д., Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Влияние калий содержащих прекурсоров на формирование и свойства фаз Диона-Якобсона. XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 18–20 апреля 2023 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2023. с.289.

16. Митрофанова А.В., Пузиков И.С., Крутая М.Д., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Особенности получения, фазообразования и свойств слоистых перовскитоподобных титанониобатов, замещенных ионами Ag (I). В сб.: Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. Том 1 (г. Томск, 15–19 мая 2023 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2023. С.128-129.

17. Пузиков И.С., Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Модификации катионного состава в межслоевом пространстве титанониобатов рублидия висмута. XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции (9-12 апреля 2024 г.). Москва. 2024. С 50.

18. Крутая М.Д., Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Роль солевого компонента исходной шихты в формировании слоистых титанатниобатов  $KA_2Ti_2NbO_{10}$  ( $A = Bi, Pr$ ). XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции (9-12 апреля 2024 г.). Москва. 2024. С. 32.

### Аннотация

Процессы формирования объектов исследования составов  $A'ANb_2O_7$  ( $A' = K^+, Rb^+, Ag^+$ ;  $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ ) и  $A'A_2Ti_2NbO_{10}$  ( $A' = K^+, Rb^+, Ag^+$ ;  $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$ ) в твердой фазе изучены современным комплексом физико-химических методов. Выявлены корреляции природы солевого  $K^+$  содержащего прекурсора с формированием слоистых перовскитоподобных структур в ходе твердофазного синтеза. Впервые по керамической технологии синтезированы и охарактеризованы  $K^+$  содержащие фазы Диона-Якобсона  $KBi_2Ti_2NbO_{10}$  и

$KPr_2Ti_2NbO_{10}$ , изучена их реакционная способность в процессах ионного обмена. Охарактеризованы потери летучих соединений рубидия в ходе высокотемпературного твердофазного синтеза фаз со структурой Диона-Якобсона. Показана возможность получения фаз со структурой Диона-Якобсона состава  $RbANb_2O_7$  ( $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ ) и  $RbBi_2Ti_2NbO_{10}$  в широком концентрационном интервале  $Rb^+$  содержащего прекурсора: от стехиометрического количества до 25 мол. % избытка и от стехиометрического количества до двухкратного избытка, соответственно. На примере серии  $Rb^+$  содержащих составов  $Rb_{1+y}Bi_2Ti_2NbO_{10}$  показано влияние избыточного количества нитрата рубидия на процесс формирования слоистой структуры, особенности последующих реакций ионного обмена и сопровождающих их фазовых равновесий. Изучена их термическая устойчивость, предложена методика расчета степени замещения с учетом перераспределения катионов между позициями ( $A'$ ) в межслоевом пространстве и позициях ( $A$ ) в структуре перовскитоподобных блоков.

**The influence of synthesis conditions on the formation of different structural type berthollides in complex oxide systems of dual titanates and niobates.**

The processes of  $A'ANb_2O_7$  ( $A' = K^+, Rb^+, Ag^+$ ;  $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ ) and  $A'A_2Ti_2NbO_{10}$  ( $A' = K^+, Rb^+, Ag^+$ ;  $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$ ) formation in the solid state were studied using a modern set of physical-chemical methods. Correlations between the nature of the potassium salt precursor and the formation of layered perovskite-like structures during solid-state synthesis were revealed. For the first time, potassium-containing Dion-Jacobson phases  $KBi_2Ti_2NbO_{10}$  and  $KPr_2Ti_2NbO_{10}$  were synthesized using ceramic technology and characterized, their activity in protonation processes was studied. Losses of volatile rubidium compounds were characterized during high-temperature solid-state synthesis of the Dion-Jacobson phases. The possibility of obtained phases with the Dion-Jacobson structure  $RbANb_2O_7$  ( $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ ) and  $RbBi_2Ti_2NbO_{10}$  in a wide concentration range of the rubidium-containing precursor is shown: from the stoichiometric amount to 25 mol. % excess and from the stoichiometric amount to a two-fold excess, respectively. Using a series of rubidium-containing compositions  $Rb_{1+y}Bi_2Ti_2NbO_{10}$  as an example, the effect of excess rubidium nitrate on the process of layered structure formation, features of subsequent protonation reactions and accompanying phase equilibria is shown. Their thermal stability is studied, a method for calculating the degree of protonation is proposed taking into account the distribution of cations between positions ( $A'$ ) in the interlayer space and positions ( $A$ ) in the structure of perovskite-like blocks.