

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 катаитических свойств перовскитоподобных соединений используют модификацию катионного состава. Допирение, 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 (Cs^+ и 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 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 H^+ и поиск методик оценки этих процессов;
- исследование термической устойчивости полученных фаз.

Научная новизна.

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

2. В полученных сериях K^+ содержащих фаз $KANb_2O_7$ ($A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$) и $KA_2Ti_2NbO_{10}$ ($A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$) выявлены корреляции природы солевого 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 волатильных 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 H-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 полизэдров $Ti(IV)$ 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 бесцинцовых 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 Ауривилиуса, Раддлесдена-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): $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, $\tau = 5 \text{ сек}$, $2\theta = 5^\circ \div 70^\circ$ (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 μA , 0.05 мм, 100 с (ЦКП ФХИ РУДН).

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

рассеяния (КР) были получены с помощью КР-спектрометра EnSpectr R532: $\lambda = 532$ 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 термоанализаторе SDT Q-600 (TA Instruments, США): $\Delta T = 20\text{--}1000^\circ\text{C}$, $v = 10$ 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 В), интервал температур $300\text{--}1300\text{ К}$ ($27\text{--}1027^\circ\text{C}$).

Исходные вещества

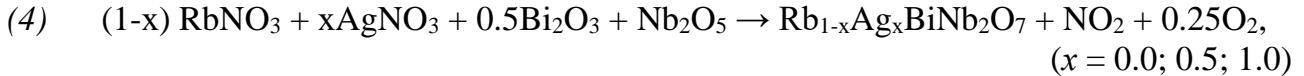
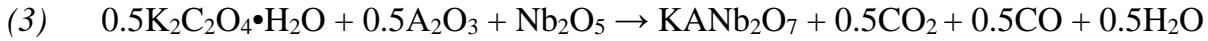
В качестве исходных соединений для синтеза объектов исследования по керамической технологии были использованы оксиды ниобия(V) (99.99%), титана(IV) (99.99%), висмута(III) (99%), лантана(III) (99.9%), неодима(III) (99.9%), смешанный оксид празеодима(III, IV) (99.9%), а также способные к разложению при 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 волатильность 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 $A'ANb_2O_7$ с $m=2$ ($A' = K^+, Rb^+, Ag^+$; $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$) и титанониобатов $A'A_2Ti_2NbO_{10}$ с $m=3$ ($A' = K^+, Rb^+, Ag^+$; $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$). 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 $Rb_{1+y}Bi_2Ti_2NbO_{10}$ был рассмотрен концентрационный интервал $y = 0.00 - 1.00$, $\Delta y = 0.25$.

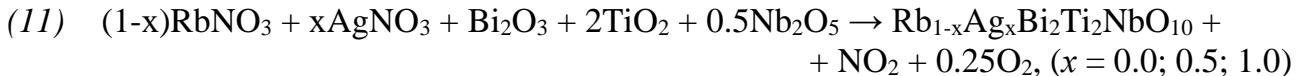
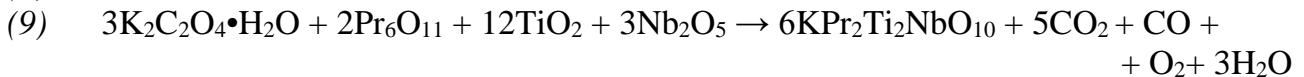
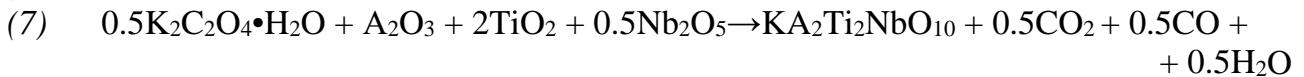
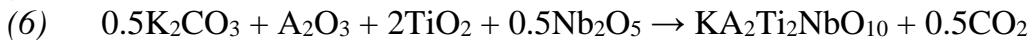
Описаны результаты ДТА/ТГА исходных смесей объектов исследования. Условия синтеза были выбраны исходя из анализа литературных данных и результатов ДТА/ТГА исходной шихты. Образцы обжигали в муфельной печи СНОЛ 10/11 в диапазоне температур от 800°C до 1200°C . Суммарные уравнения реакций твердофазного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

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

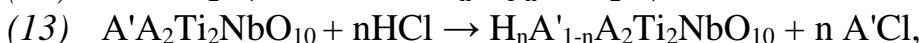
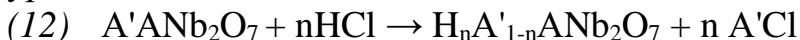
1) Фазы Диона-Якобсона с $m = 2 A'ANb_2O_7$, где $A' = K^+, Rb^+$, $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$:



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 2M HCl ($T=40^{\circ}C$, 14 дней). Реакции протекали в соответствии с уравнениями:



где $A' = K^+, Rb^+$; $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$

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 пирохлорного 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 волатильных 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 волатильных соединений калия. Для предотвращения формирования фазы пирохлорного типа следует использовать более существенный избыток K^+ содержащего компонента в исходной шихте.

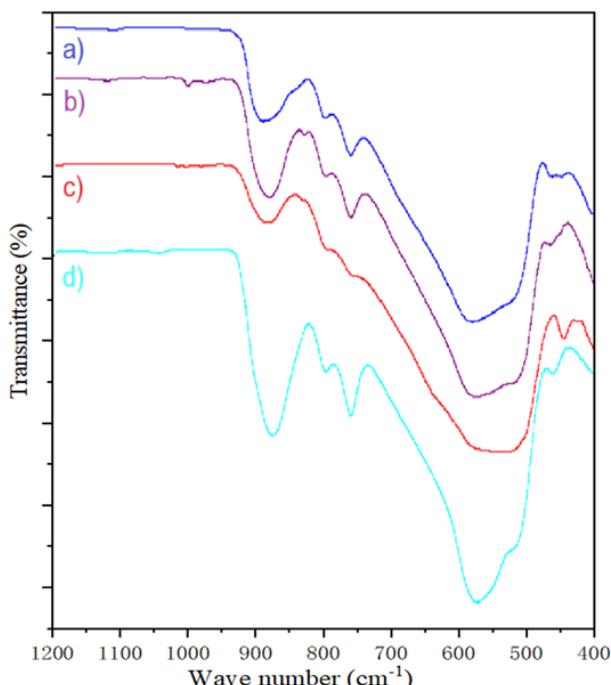


Рисунок 1. ИК спектры образцов после обжига в муфельной печи при $T=1000^{\circ}\text{C}$
 а) $KLaNb_2O_7$ (стех. $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$),
 б) $KLaNb_2O_7$ (25 мол. % изб. $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$),
 в) $KLaNb_2O_7$ (25 мол. % изб. K_2CO_3),
 г) $KLaNb_2O_7$ (25 мол. % изб. KNO_3)

Данные дифракционных исследований подтверждены спектральными методами. ИК-спектр однофазного образца $KLaNb_2O_7$ характеризуется двумя группами полос поглощения: $\sim 950\text{--}830\text{ cm}^{-1}$, $\sim 830\text{--}740\text{ cm}^{-1}$, 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 пирохлорного типа, приводит к изменению вида спектров и снижению интенсивности или исчезновению характеристической для фазы Диона-Якобсона полосы в высокочастотном диапазоне волновых чисел (рис.1).

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°C . Путем индицирования дифрактограмм получены параметры элементарных ячеек синтезированных фаз, а также методом РФСА определены потери волатильных соединений рубидия (табл. 1). Несмотря на значительную нестехиометрию состава, структура фазы Диона-Якобсона сохраняется, дифрактограммы не содержат непроиндексированных рефлексов. Это связано с

частичным переходом ионов из позиции A в позицию A' структуры Диона-Якобсона $A'Nb_2O_7$, что подтверждается экспериментами по ионному обмену (см. *H-замещенные ниобаты со структурой Диона-Якобсона с $m = 2$*).

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек $RbANb_2O_7$ ($m = 2$), где A=Bi³⁺, La³⁺, Nd³⁺.

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	Состав по данным РФСА
$RbBiNb_2O_7$ (стех. RbNO ₃)	7.592 ± 0.007	7.711 ± 0.008	22.48 ± 0.02	1316 ± 5	—
$RbBiNb_2O_7$ (25 мол. % изб. RbNO ₃)	7.625 ± 0.008	7.739 ± 0.005	22.49 ± 0.01	1327 ± 3	Rb _{0.52} BiNb ₂ O _{6.76}
$RbLaNb_2O_7$ (стех. RbNO ₃)	7.564 ± 0.007	7.678 ± 0.001	22.45 ± 0.03	1304 ± 1	—
$RbLaNb_2O_7$ (25 мол. % изб. RbNO ₃)	7.579 ± 0.008	7.693 ± 0.008	22.46 ± 0.02	1310 ± 8	Rb _{0.90} LaNb ₂ O _{6.95}
$RbNdNb_2O_7$ (стех. RbNO ₃)	7.523 ± 0.009	7.655 ± 0.009	22.39 ± 0.02	1289 ± 3	—
$RbNdNb_2O_7$ (25 мол. % изб. RbNO ₃)	7.561 ± 0.001	7.679 ± 0.006	22.40 ± 0.03	1300 ± 3	Rb _{0.94} NdNb ₂ O _{6.97}

В ИК и КР-спектрах всех полученных твёрдых растворов $RbANb_2O_7$, где A=Bi³⁺, La³⁺, Nd³⁺, 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 ~ 810 - 840°C характеризует переход ниобата рубидия висмута в промежуточную метастабильную фазу. Второй ~ 913 - 917°C – относится к переходу «сегнетоэлектрик – параэлектрик». Полученный ниобат рубидия висмута термически устойчив до 1100°C . Стоит отметить отсутствие термоэффектов или их низкую интенсивность в образце со стехиометрическим количеством исходного нитрата рубидия, что обусловлено миграцией катионов между позициями A' в межслоевом пространстве и A в перовскитных блоках слоистой структуры $A'Nb_2O_7$, 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= La³⁺, Nd³⁺) 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

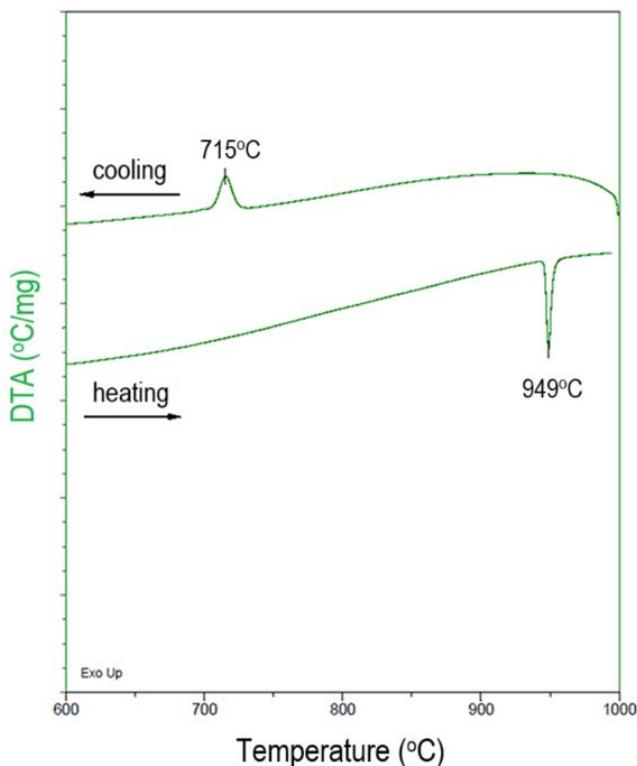


Рисунок 2. Кривые ДТА $Rb_{1-x}Ag_xNb_2O_7$ с $x = 1.0$ нагревание и охлаждение.

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 Н-замещенных фаз $H_n(RbLa)_{1-n}Nb_2O_7$ (n – степень замещения) обусловлено частичным сохранением катионов щелочного металла в составе полученных фаз.

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

Для образцов $Rb_{1-x}Ag_xNb_2O_7$ с $x = 1.0$ основной в которых является фаза со структурой пирохлора независимо от содержания нитрата серебра в исходной шихте, характерен переход в устойчивую высокотемпературную фазу при $\sim 950^\circ\text{C}$. При охлаждении образца эта фаза стабильна до 715°C и только ниже этой температуры претерпевает обратное превращение (рис. 2).

Н-замещенные ниобаты со структурой Диона-Якобсона с $m = 2$

Синтез фаз $H_nA'_{1-n}Nb_2O_7$ на основе полученных ниобатов со структурой Диона-Якобсона

и $H_n(KLa)_{1-n}Nb_2O_7$ частичным сохранением катионов щелочного металла в составе полученных фаз.

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек Н-замещенных образцов.

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å³
$H_n(RbBi)_{1-n}Nb_2O_7$ (25 мол. % изб. $RbNO_3$)	7.587 ± 0.006	7.665 ± 0.009	22.50 ± 0.02	1308 ± 1
$H_n(RbLa)_{1-n}Nb_2O_7$ (25 мол. % изб. $RbNO_3$)	7.543 ± 0.009	7.677 ± 0.005	22.40 ± 0.02	1297 ± 1
$H_n(KLa)_{1-n}Nb_2O_7$ (25 мол. % изб. KNO_3)	7.507 ± 0.007	7.656 ± 0.002	22.07 ± 0.03	1269 ± 1

ИК-спектроскопический анализ Н-замещенных образцов подтверждает данные дифракционных исследований. Полосы в диапазоне волновых чисел ~ 900 – 750 cm^{-1} в Н-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 уменьшении 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°C до 540°C при уменьшении атомной массы катиона в позиции А структуры $H_nA'_{1-n}Nb_2O_7$.

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 слоистой структурой является избыточное (50 мол. %) количество соли калия в шихте, т. к. стехиометрическое соотношение компонентов в исходной смеси приводит к стабилизации фазы пирохлорного 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 индицирования его дифрактограммы получены параметры элементарной ячейки (табл. 3). Увеличение температуры синтеза выше 1000°C в случае висмут(III) содержащих объектов нецелесообразно, ввиду критичных для существования слоистой структуры потерь волатильных соединений щелочного металла, в

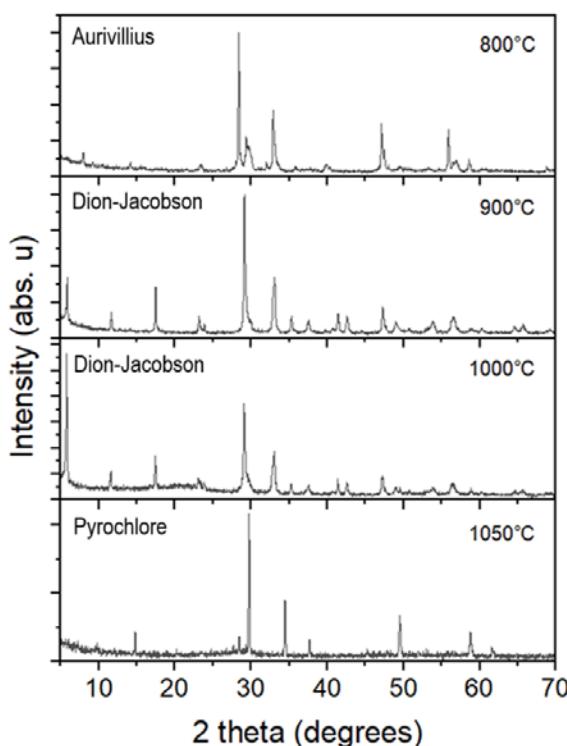


Рисунок 3. Сравнительный анализ дифрактограмм $KBi_2Ti_2NbO_{10}$ (50 мол. % изб. K_2CO_3) на различных стадиях термообработки.

результате чего образуется фаза пирохлорного 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 CO , 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 индицирования 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.% K_2CO_3)	3.718 ± 0.009		15.43 ± 0.04	213 ± 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 ± 0.02	3.59 ± 0.02	15.39 ± 0.08	210 ± 6

В ИК-спектрах однофазных образцов со структурой Диона-Якобсона присутствует характеристическая полоса в диапазоне волновых чисел при ~ 950 – 740 cm^{-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 индицирования дифрактограмм (табл. 3). Особенno заметно смещения полос в низкочастотном диапазоне ~ 740 – 470 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{Ti}-\text{O}$ и $\text{Nb}-\text{O}$ в объеме перовскитных блоков. Это связано со сжатием октаэдров BO_6 перовскитных блоков при уменьшении радиуса катиона Pr^{3+} по сравнению с Bi^{3+}

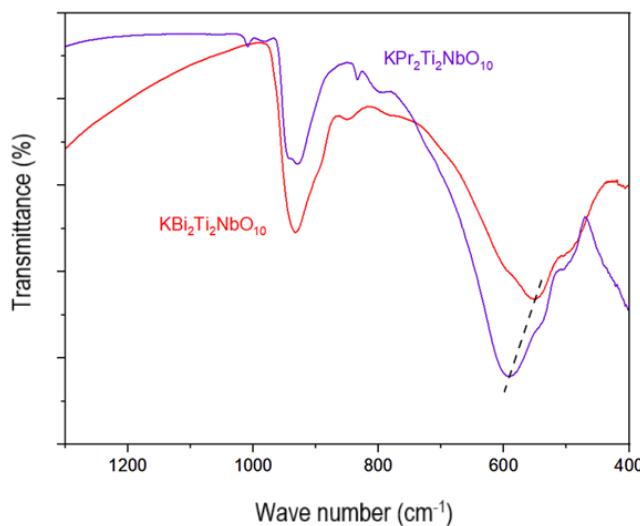


Рисунок 4. ИК-спектры образцов $\text{KBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ и $\text{KPr}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$.

в позиции А структуры $\text{KA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$. Кроме того, появление дополнительного плеча на низкочастотном склоне полосы ~ 740 – 470 cm^{-1} , отнесеной к валентным колебаниям связей $\text{Ti}-\text{O}$ и $\text{Nb}-\text{O}$ 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 (~ 895 – 983°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 RbANb_2O_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

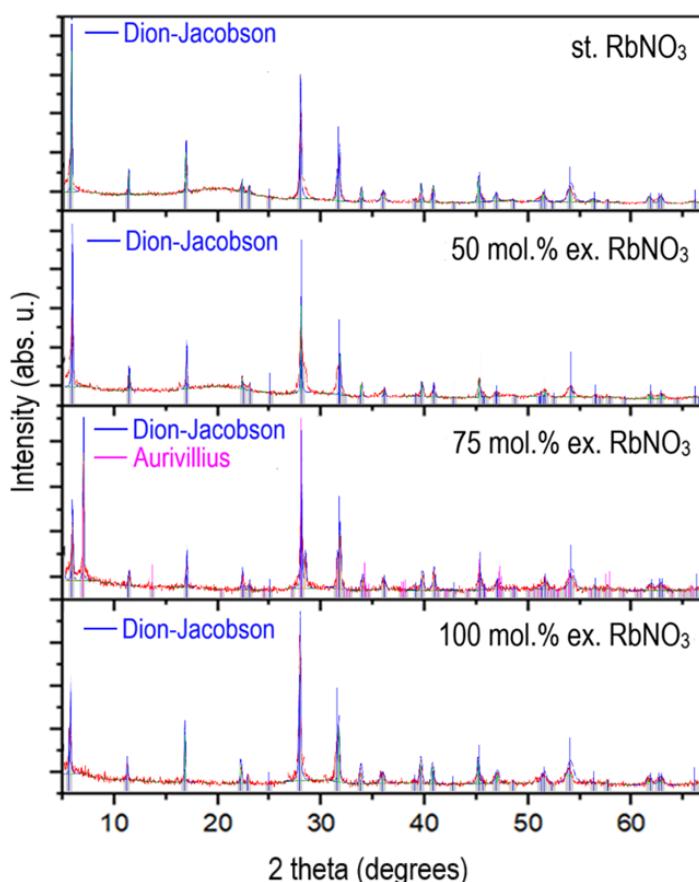
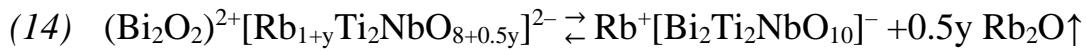


Рисунок 5. Дифрактограммы образцов $\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ с различным количеством исходного нитрата рубидия в шихте после $T_3 = 1000^\circ\text{C}$

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

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 Rb^+ в межслоевое пространство, а Bi^{3+} в позиции А в перовскитных блоках. Этому процессу способствуют потери Rb^+ содержащих компонентов при высокотемпературном обжиге (рис. 5).



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 A' в межслоевом пространстве и 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	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	Состав по данным РФСА
$\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (стех. RbNO_3)	3.845 ± 0.002	15.272 ± 0.06	225 ± 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. RbNO_3)	3.844 ± 0.004	15.25 ± 0.01	225 ± 3	
$\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50 мол. % изб. RbNO_3)	3.845 ± 0.002	15.27 ± 0.06	225 ± 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. RbNO_3)	3.841 ± 0.003	15.25 ± 0.08	225 ± 1	
$\text{RbLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50 мол. % изб. RbNO_3)	3.742 ± 0.001	15.54 ± 0.05	218 ± 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. RbNO_3)	3.671 ± 0.002	15.67 ± 0.05	209 ± 7	$\text{Rb}_{0.92}\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.96}$

Введение избытка 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 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 $\sim 925\text{--}951^\circ\text{C}$, относящийся к фазовым превращениям I рода, очевидно связанный с изменениями в позициях A и 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 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 пирохлорного типа в широком диапазоне концентраций катионов 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 пирохлорного типа, так и фаза со слоистой структурой Диона-Якобсона. При исследовании температурного поведения этих образцов на кривой нагревания проявляются

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

Н-замещенные титанононобаты со структурой Диона-Якобсона с $m=3$

Проведено исследование активности всех полученных описанных выше чистых фаз

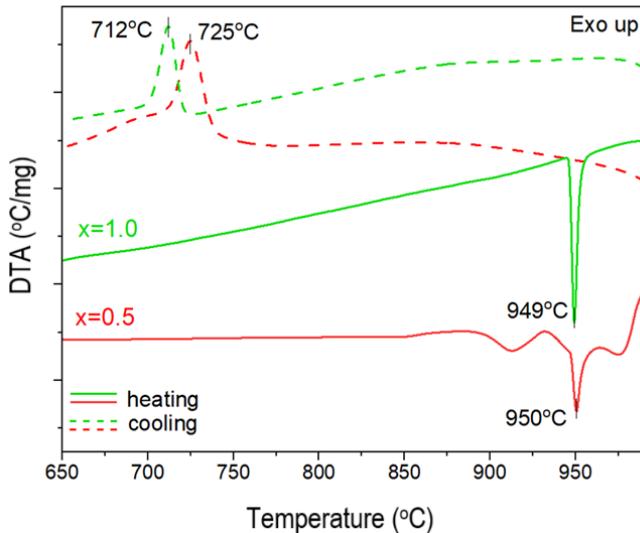


Рисунок 6. Кривые ДТА
 $\text{Rb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ с $x = 0.5; 1.0$.

$\text{A}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ со структурой Диона-Якобсона с $m=3$ в реакциях ионного обмена в 2М растворе 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 KNbO_3 . Такой результат может быть связан с перераспределением ионов 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 2θ на дифрактограмме Н-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 A' 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 A' 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 A наблюдается смещение обеих групп полос поглощения ~ 973 - 887 и ~ 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.

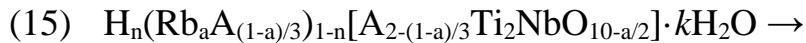
Образец	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$H_n(RbBi_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (стех. $RbNO_3$)	3.843 ± 0.008	15.25 ± 0.05	225 ± 2
$H_n(RbBi_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (50 мол. % изб. $RbNO_3$)	3.845 ± 0.006	15.21 ± 0.04	224 ± 7
$H_n(RbBi_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (75 мол. % изб. $RbNO_3$)	3.83 ± 0.01	15.31 ± 0.01	224 ± 2
$H_n(RbBi_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (100 мол. % изб. $RbNO_3$)	3.82 ± 0.01	15.27 ± 0.07	223 ± 3
$H_n(RbLa_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (50 мол. % изб. $RbNO_3$)	3.725 ± 0.008	15.60 ± 0.03	216 ± 3
$H_n(RbNd_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (50 мол. % изб. $RbNO_3$)	3.62 ± 0.01	15.53 ± 0.05	203 ± 4
$H_n(KPr_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (50 мол. % изб. $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$)	3.61 ± 0.01	15.26 ± 0.06	199 ± 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 A' 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 пирохлорного типа и ниобатов различного состава. Этот процесс сопровождается экзотермическим эффектом при $T > 650^\circ\text{C}$. В ряду фаз $H_n(RbBi_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ (табл. 5) температура этого термоэффекта понижается на $\sim 15^\circ\text{C}$ с увеличением содержания катионов

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

Количественно оценить степень замещения катионов позиции A' ионами 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 $\sim 200^\circ\text{C}$) и воды, образовавшейся в результате разложения H-формы (до $\sim 500^\circ\text{C}$):



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 A' и A слоистой структуры, зависимость между степенью замещения и потерей массы на второй ступени массовых потерь кривой ТГА можно представить в виде:

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

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:

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

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

Таблица 6
Результаты ТГА H-замещенных образцов.

Образец	Δm_1 , %	Δm_2 , %	$\Delta m_{\text{эксп.}}$, %	$\Delta m_{\text{теор.}}$, %	Предполагаемый состав
$H_n(\text{RbBi}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (стех. RbNO_3)	0.17	1.09	1.26	1.17	$\text{H}_{0.92}\text{Rb}_{0.05}\text{Bi}_{1.88}\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.80} \bullet 0.07\text{H}_2\text{O}$
$H_n(\text{RbBi}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50 мол. % изб. RbNO_3)	0.42	1.16	1.58		$\text{H}_{0.99}\text{Rb}_{0.01}\text{Bi}_{1.94}\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.91} \bullet 0.19\text{H}_2\text{O}$
$H_n(\text{RbBi}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (75 мол. % изб. RbNO_3)	2.78	2.14	4.92		–
$H_n(\text{RbBi}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (100 мол. % изб. RbNO_3)	8.89	11.99	20.88		–
$H_n(\text{RbLa}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50 мол. % изб. RbNO_3)	5.99	1.42	7.41	1.43	$\text{H}_{1.0}\text{La}_{1.96}\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.95} \bullet 2.11\text{H}_2\text{O}$
$H_n(\text{RbNd}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (50 мол. % изб. RbNO_3)	3.87	1.26	5.13	1.41	$\text{H}_{0.93}\text{Rb}_{0.07}\text{Nd}_{1.97}\text{Ti}_2\text{NbO}_{9.8} \bullet 1.43\text{H}_2\text{O}$

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 Ag^+ содержащих фаз со структурой пирохлорного типа в реакции конверсии этанола до ацетальдегида с выходом 38%.

Выводы

1. Выявлены основные закономерности фазообразования объектов исследования состава $KAnb_2O_7$ (*m*=2), где $A = \text{Bi}^{3+}$, La^{3+} , Nd^{3+} и $KA_2Ti_2NbO_{10}$ (*m*=3), где $A = \text{Bi}^{3+}$, La^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} в зависимости от количества K^+ содержащего прекурсора в исходной шихте: в присутствии ионов $\text{Bi}(\text{III})$ и $\text{La}(\text{III})$ 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, больших потерь волатильных соединений калия.

2. Установлено, что влияние калиевого прекурсора на формирование фаз Диона-Якобсона ($A'[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$, где *m*=2, 3) определяется с одной стороны процессами его разложения в ходе фазообразования, с другой – катионом в позиции *A*: 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 $KBi_2Ti_2NbO_{10}$ и $KPr_2Ti_2NbO_{10}$, кристаллизующиеся в тетрагональной и ромбической сингонии, соответственно.

4. Выявлена возможность формирования фаз со структурой Диона-Якобсона состава $RbAnb_2O_7$ ($A = \text{Bi}^{3+}$, La^{3+} , Nd^{3+}) и $RbBi_2Ti_2NbO_{10}$ в широком концентрационном интервале Rb^+ содержащего прекурсора. Объём элементарной ячейки $RbAnb_2O_7$ снижается при уменьшении радиуса катиона в позиции *A*.

5. Для слоистых перовскитоподобных фаз со структурой Диона-Якобсона $RbAnb_2O_7$ ($A = \text{Bi}^{3+}$, La^{3+} , Nd^{3+}) и $RbA_2Ti_2NbO_{10}$ ($A = \text{Bi}^{3+}$, La^{3+} , Nd^{3+}) охарактеризованы потери волатильных 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 Ag^+ содержащих многокомпонентных системах $Rb_{1-x}Ag_xBiNb_2O_7$ (*m*=2), $Rb_{1-x}Ag_xBi_2Ti_2NbO_{10}$ (*m*=3) формируются в узком концентрационном диапазоне

($0.0 < x \leq 0.5$). В реакции превращения этанола катализическая активность фаз со структурами пирохлора и Диона-Якобсона, полученных в этой серии, направлена на дегидрирование этанола с образованием ацетальдегида. Присутствие ионов 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 RbNO_3 более 50 % приводит к миграции катионов между позициями A (Bi^{3+}) в перовскитоподобном блоке и A' (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 Rb^+ сопровождается перераспределением катионов Bi^{3+} и Rb^+ между позициями A и A' и образованием структуры фаз Диона-Якобсона. Аналогичные фазовые превращения (фаза Ауривиллиуса – фаза Диона-Якобсона) происходят и при удалении катионов Bi^{3+} из межслоевого пространства в реакциях ионного обмена с участием фаз Ауривиллиуса.

8. Получены H-замещенные формы $H_n(\text{RbA})_{1-n}\text{Nb}_2\text{O}_7$ (A = Bi^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+}) и $H_n(\text{RbA}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (A = Bi^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+}). Их термическая устойчивость снижается при уменьшении радиуса катиона в позиции A 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 A' и A 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 $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$). 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 $\text{KA}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$, A=Bi(III), 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., Сафоненко 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., Сафоненко 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., Сафоненко 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., Сафоненко 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., Сафоненко 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., Сафоненко М.Г. Влияние прекурсоров на фазообразование, структуру и свойства фаз Диона-Якобсона состава KNb_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., Сафоненко 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., Сафоненко М.Г. Слоистый титанат ниобат рубидия 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., Сафоненко 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., Сафоненко 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., Сафоненко М.Г. Модификации катионного состава в межслоевом пространстве титанониобатов рубидия 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., Сафоненко 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 волатильных 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.