

На правах рукописи



Сыров Егор Владимирович

**Синтез, строение и физико-химические свойства ниобатов со структурой
слоистого перовскита**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Князев Александр Владимирович**
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Пушкин Денис Валериевич**, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва»

Суханов Максим Викторович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории высокочистых бескислородных стекол Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

Защита диссертации состоится «14» октября 2021 года в 12.30 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603959, Нижний Новгород, просп. Гагарина 23, корп. 1а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/1134>

Автореферат разослан _____ 2021 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Е.Н. Буланов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Развитие новых видов энергетики, в том числе методов получения энергии из возобновляемых источников (солнечный свет, ветер, водные ресурсы и т.д.) ставит новые задачи перед химическим материаловедением. Одним из наиболее перспективных видов альтернативной энергетики является водородная энергетика. Существующие способы разложения воды на водород и кислород требуют больших затрат энергии и поэтому экономически невыгодны. С 1980-х годов активно развивалась идея о применении фотокатализатора для разложения воды на водород и кислород под действием солнечного света. Получение подобного материала с подходящей электронной структурой и эффективностью всё ещё является актуальным. В связи с этим, для получения новых соединений с заданными свойствами, важнейшей задачей становится выявление закономерностей «состав – структура – свойство». Для решения этой задачи необходим комплексный физико-химический анализ множества соединений.

Фазы Диона – Якобсона, впервые описанные М. Дионом в 1981 г., характеризуются диэлектрическими, сегнето- и пьезоэлектрическими, ферроэластическими свойствами, могут быть использованы в качестве диэлектриков и фотокатализаторов разложения воды под действием видимого света. Особый интерес представляет высокая реакционная способность фаз Диона – Якобсона в реакциях ионного обмена для создания новых метастабильных слоистых перовскитов. Вышеперечисленные свойства фаз Диона – Якобсона в большой степени зависят от состава соединений, поэтому выявление зависимости свойств материалов от меняющегося состава, при сохранении общего мотива структуры, позволит с достаточной точностью предсказать свойства ещё не изученных соединений.

В связи с вышесказанным, большой интерес представляет синтез и подробное физико-химическое исследование гомологических рядов слоистых перовскитов, и изучение зависимости свойств в этих рядах как от количества октаэдрических слоев, так и от природы атома, занимающего каждую из позиций. Литературные данные содержат в основном информацию о фотокаталитических и диэлектрических свойствах данных соединений, тогда как оптимальные условия синтеза (также находящиеся в зависимости от химического состава) и термодинамические свойства веществ практически не изучены, в то время как эти сведения необходимы для эффективного использования материалов в широком диапазоне внешних условий.

Таким образом, оптимизация синтеза, установление зависимостей между составом, структурой и свойствами соединений, а также подробное физико-химическое исследование фаз Диона – Якобсона являются актуальными задачами.

Цель работы. Целью диссертационной работы является синтез и физико-химическое исследование ниобатов со структурой слоистого перовскита различного состава; установление зависимости между составом, структурой и свойствами этих фаз, такими как ширина запрещенной зоны и температуры фазовых переходов.

Для реализации этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Получение как уже известных, так и новых соединений ниобатов со структурой слоистого перовскита различного состава методами твердофазной реакции и ионного обмена. Изучение продуктов реакций ионного обмена фаз Диона – Якобсона.
2. Изучение кристаллической структуры методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда) для полученных веществ с неизвестной структурой.
3. Исследование термической устойчивости и фазовых переходов полученных веществ методами высокотемпературной рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии.
4. Измерение температурной зависимости изобарной теплоёмкости и расчёт термодинамических функций некоторых фаз Диона – Якобсона.
5. Измерение ширины запрещенной зоны методом спектроскопии диффузного отражения для всех полученных соединений.

Научная новизна. Впервые были получены 7 соединений – слоистых перовскитов. Твердофазным методом получены новые соединения состава $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, а методом ионного обмена получены новые фазы состава $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$, $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$. Впервые методом Ритвельда уточнены структуры соединений $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$. Методом терморентгенографии для 6 соединений были впервые изучены температурные зависимости параметров элементарных ячеек от 298 до 1473 К и рассчитаны коэффициенты теплового расширения в данном интервале температур. Впервые предложен механизм фазового перехода в ряду соединений $\text{KCa}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$. Исследована термическая устойчивость всех полученных соединений. Методом вакуумной адиабатической калориметрии впервые была измерена изобарная теплоёмкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции соединения $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$. Впервые была определена ширина запрещенной зоны, рассчитаны потенциалы валентной зоны и зоны проводимости для 12 из 14 полученных соединений.

Практическая ценность выполненной работы. Работа представляет комплексное исследование ниобатов со структурой слоистых перовскитов.

Полученные в ходе проведенного диссертационного исследования результаты о температурах и механизмах фазовых переходов, термической стабильности и реакционной способности фаз являются основой для создания фотокаталитических и сегнетоэлектрических материалов. Данные ширины запрещенной зоны и потенциалов валентной зоны и зоны проводимости материалов позволяют прогнозировать спектр излучений и виды реакций, для которых полученные вещества могут выступать в роли фотокатализаторов. Сформулированы основные закономерности взаимосвязи «состав-структура-свойство». Сведения о физико-химических и термодинамических характеристиках также могут быть использованы при моделировании процесса фотокатализа с участием полученных фаз и включены в соответствующие базы данных и справочные издания по неорганической химии и химической термодинамике.

Достоверность результатов подтверждается использованием современных физических методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также их согласием с данными, полученными в других научных группах.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, изучении литературных данных по обозначенной проблеме, непосредственном участии и личном проведении экспериментов, анализе полученных результатов, их обобщении и формулировании выводов.

Основные положения, выдвигаемые на защиту:

1. Условия образования и синтез слоистых перовскитов состава $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ($A' = \text{Rb, Cs, K, (PbBiO}_2\text{), H}$; $A = \text{Ca, La, Nd, Pr, Bi}$; $B = \text{Nb, Ti}$).
2. Изучение кристаллической структуры полученных фаз с неизвестной структурой методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда).
3. Высокотемпературные исследования полученных фаз методами терморентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии, описание механизмов фазовых переходов.
4. Результаты определения стандартных термодинамических функций, полученных методом вакуумной адиабатической калориметрии.
5. Результаты определения оптической ширины запрещенной зоны полученных фаз и расчёта границ валентной зоны и зоны проводимости материалов.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, школах и семинарах: International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (Belgrade, Serbia, 2018), Materials science of the future (Russia, Nizhni Novgorod, 2019), Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (Russia, Moscow, 2020), IV Conference and School for Young Scientists

Non-Ambient Diffraction and Nanomaterials (NADM-4) (Russia, St.-Petersburg, 2020), а также на различных региональных конференциях.

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах «Materials Chemistry and Physics», «The Journal of Chemical Thermodynamics», «Journal of Solid State Chemistry» и «Journal of Physics and Chemistry of Solids» и тезисы 7 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 172 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 52 рисунка и 22 таблицы.

Благодарности. Ряд исследований проведён при финансовой поддержке Министерства Науки и Образования Российской Федерации (госзадание 0729-2020-0039). Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. А.В. Князеву, к.х.н. О.В. Крашенинниковой, к.х.н. Е.Н. Буланову, д.х.н. В.М. Кяшкину, а также аспирантам кафедры химии твердого тела химического факультета за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована актуальность исследования и основная цель, определены задачи, которые необходимо решить для достижения цели, и научная новизна полученных результатов.

1. Обзор литературы

Глава I посвящена обзору имеющейся литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрены особенности кристаллической структуры перовскитов, виды анион- и катион-дефицитных структур, зависимость стабильности образующихся структур от радиусов катионов А и В. На примерах перовскитных фаз с искаженной кристаллической структурой рассмотрены основные факторы, вносящие вклад в подобные искажения – эффект Яна-Теллера (удлинение и сжатие октаэдров) и наклон октаэдров. Приведена система описания таких наклонов в структуре (классификация Глейзера).

Рассмотрены исследования, дающие представления о современном состоянии методов синтеза перовскитных материалов, представлена зависимость важной характеристики фотокаталитического материала – удельной площади поверхности от выбранного метода синтеза.

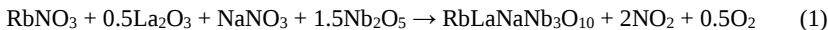
Также представлена классификация слоистых перовскитов по трём основным семействам – фазам Ауривилиуса, Руддлессена – Поппера и Диона – Якобсона. Рассмотрены особенности трёх структурных типов фаз Диона –

Якобсона, зависимость структурообразования от природы катиона А'. Проведен обзор ионообменных реакций, позволяющих получать метастабильные слоистые перовскиты и превращать вещества одного семейства в другое. Рассмотрены реакции протонирования, замещения катионов межслойного пространства структурными единицами различного состава, синтеза органико-неорганических гибридных фаз и расслоение перовскитов. Подобные реакции значительно изменяют фотокаталитические и электрические свойства слоистых материалов.

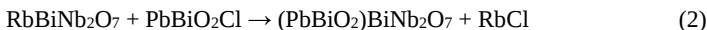
Также были рассмотрены сегнетоэлектрические свойства перовскитов, описано их поведение в зависимости от температуры, дано определение температуры Кюри, представлены отличия сегнетоэлектрических релаксоров от нормальных сегнетоэлектриков. Рассмотрены фотокаталитические свойства слоистых перовскитов – фаз Диона – Якобсона и Ауривиллиуса в практически значимых реакциях разложения воды и органических загрязнителей под действием УФ- и видимого излучения.

2. Экспериментальная часть

В главе II представлено описание используемых реактивов и методов исследования полученных соединений. Приведены подробные описания условий синтеза исследуемых образцов методом твердофазной реакции, например:



и методом реакций ионного обмена, такими как:



Полученные вещества приведены в таблице 1. Число n характеризует количество октаэдров в слое структуры.

Таблица 1 Объекты исследования.

№	Вещество	n	Метод получения
1	$\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$	2	Твердофазный
2	$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	Твердофазный
3	$(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$	2	Ионный обмен
4	$\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$	3	Твердофазный
5	$(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}^*$	3	Ионный обмен
6	$\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$	3	Твердофазный
7	$\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Твердофазный
8	$\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Твердофазный
9	$\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Твердофазный
10	$\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Твердофазный
11	$\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Ионный обмен
12	$\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Ионный обмен
13	$\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$	4	Твердофазный
14	$\text{KC}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$	4	Твердофазный

- соединения, полученные впервые, выделены *

Морфологию и элементный состав полученных соединений контролировали методом растровой электронной микроскопии с использованием рентгеновского микроанализа на микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) с детектором X-Max^N 20 (Oxford Instruments). Также элементный состав полученных соединений изучали методом рентгеновской флуоресценции. Снятие спектров рентгеновской флуоресценции проводилось на последовательном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu XRF-1800.

Для установления фазовой чистоты полученных образцов использовался метод порошковой дифракции. Съёмки проводились на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha_{1,2}$, напряжение на трубке 30 кВ, сила тока 30 мА, скорость снятия рентгенограммы 2°/мин, диапазон углов 10-60°.

Съёмку рентгенограмм для фазового анализа и уточнения кристаллических структур по порошковым данным при комнатной температуре проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6100 ($\text{CuK}\alpha$, геометрия съёмки на отражение) с шагом сканирования 0.02°, в интервале 2 θ 10-120° и временем сканирования 10 сек/точка. Уточнение структур проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета Topas 3. Для описания профиля пиков применяли функцию Пирсона VII. Исходное положение атомов для уточнения структурных и кристаллографических параметров задавали на основании известных литературных данных по аналогичной структуре. Уточнение кристаллической структуры проводили путем постепенного добавления определяемых параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений R-факторов.

Высокотемпературные рентгеновские дифракционные измерения проводились с помощью дифрактометра PANalytical Empyrean (Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, Саранск) с приставкой для высокотемпературной камеры Anton Paar HTK 1200. Излучение трубки $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ (1 кВт), диапазон 2 θ – 5-60° при скорости сканирования 2°/мин с шагом 0.02°, диапазон температур – 298-1373 К с шагом 100 К.

Исследования термической устойчивости проводили методом синхронного дифференциально термического и гравиметрического анализа (DTG-60H Shimadzu) (скорость нагрева 5 град/мин в воздушной атмосфере).

Измерение температурной зависимости теплоёмкости для изучаемых соединений проводили на автоматизированной теплофизической установке БКТ-3 (АОЗТ "Термис") в интервале температур от 6 до 344 К. Установка работает как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Анализ полученных данных показал, что используемая нами калориметрическая установка и методика измерений позволяют получить величину теплоёмкости веществ с

погрешностью приблизительно $\pm 1.5\%$ в интервале 5–40 К и $\pm(0.5-0.2)\%$ в области 40–344 К.

ИК-спектры поликристаллических образцов были получены на спектрометре Shimadzu FTIR-8400s с таблеток с КВг диаметром 15 мм. Диапазон волновых чисел – 400 – 4000 см^{-1} , спектральное разрешение – 2 см^{-1} . В 200-250 мг порошка КВг был добавлен 1% (масс) образца.

Спектры поглощения поликристаллических образцов измерялись с помощью оптической схемы, включающей источник излучения - галогенную лампу (250 - 620 нм), монохроматор, фокусирующую линзу и фотоумножитель (ФЭУ) с блоком АЦП. Образец в виде тонкой прессованной таблетки диаметром 10 мм и толщиной 0.5-0.8 мм располагали перпендикулярно падающему пучку под углом 90° к ФЭУ в интегрирующей сфере.

Возбуждение генерации второй гармоники проводили по схеме «на отражение» с использованием лазера Nd:YAG LQ 115 (СоларЛС, $\lambda = 1064$ нм) и Mira Optima 900-D фирмы «Coherent» с акусто-оптическим модулятором PulseSwitch для длин волн 749–902 нм.

3. Результаты и их обсуждение

Глава III «Результаты и их обсуждение» состоит из 6 частей. В первой части приводятся результаты фазовой и химической идентификации полученных веществ. В части 2 представлены уточнения структур фаз Диона – Якобсона, обсуждены особенности структуры и предложен механизм высокотемпературного фазового перехода соединения $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$. В части 3 представлены результаты измерения теплоемкости фазы $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ и расчёты её термодинамических функций в зависимости от температуры. Часть 4 посвящена комплексному исследованию продуктов ионообменных реакций фаз Диона – Якобсона: твердых кислот и фаз Ауривиллиуса. Часть 5 посвящена высокотемпературным исследованиям некоторых полученных фаз Ауривиллиуса и фаз Диона – Якобсона. Часть 6 посвящена исследованию ширины запрещенной зоны веществ и взаимного расположения краев уровня валентной зоны и зоны проводимости исследованных соединений относительно окислительно-восстановительных потенциалов разложения воды.

3.1. Идентификация полученных образцов

Рентгенофазовый анализ всех полученных образцов показал, что в результате твердофазных и ионообменных реакций получаются однофазные продукты без значительных примесей (≥ 1 масс. %). Рентгеновские спектры полученных образцов показали наличие следовых количеств Fe и Si. Таким образом, была достигнута химическая чистота образцов $>99.7\%$. Элементный

состав полученных образцов показывает хорошую корреляцию с теоретическим составом. Предполагая, что все металлы полностью окислены (фазы Диона – Якобсона и Ауривиллиуса характеризуются стехиометрическим количеством кислорода), и нормализуя состав на содержание Nb (как самого стабильного оксида), были рассчитаны итоговые химические формулы полученных соединений.

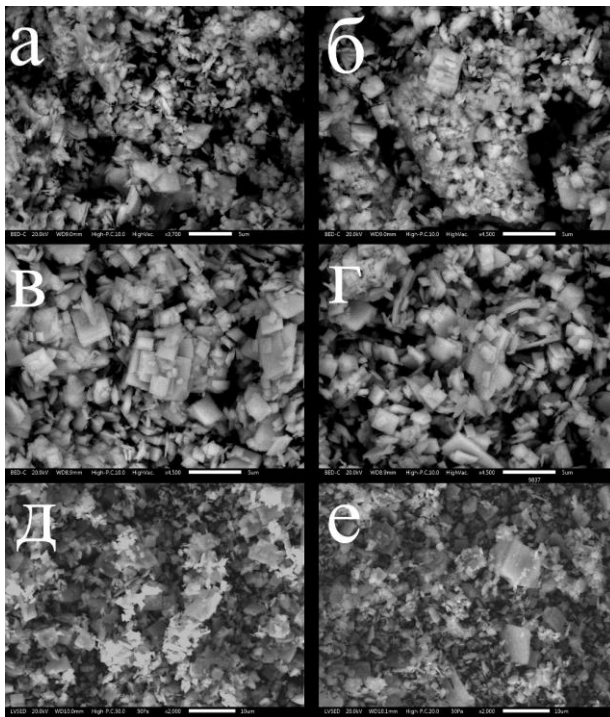


Рисунок 1 Микрофотографии: а) $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, б) $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, в) $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, г) $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, д) $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$, е) $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$

Для образцов $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$, $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$, $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ полнота ионообменных реакций контролировалась методом ЭДС. Элементный состав полученных образцов показывает хорошую корреляцию с теоретическим составом. Этот факт в сочетании с отсутствием Rb в образцах привел нас к выводу, что замена элементов в межслоевом пространстве структуры произошла полностью.

Морфология частиц ряда фаз $\text{A}'\text{LnNaNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}' = \text{Cs, Rb, H; Ln} = \text{Nd, Pr}$) изучалась для всех полученных образцов. Снимки СЭМ (рисунок 1) показывают, что частицы продуктов твердофазных реакций имеют однородную пластинчатую

форму со средним размером 1-5 мкм. С другой стороны, продукты ионного обмена имеют более неупорядоченные формы и распределение по размерам.

3.2. Особенности кристаллической структуры фаз Диона – Якобсона

Для уточнения методом Ритвельда были выбраны соединения $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ с еще неизвестной кристаллической структурой. Уточняемые параметры включали масштаб, сдвиг нуля, фон, параметры элементарной ячейки, форму пика и положения атомов.

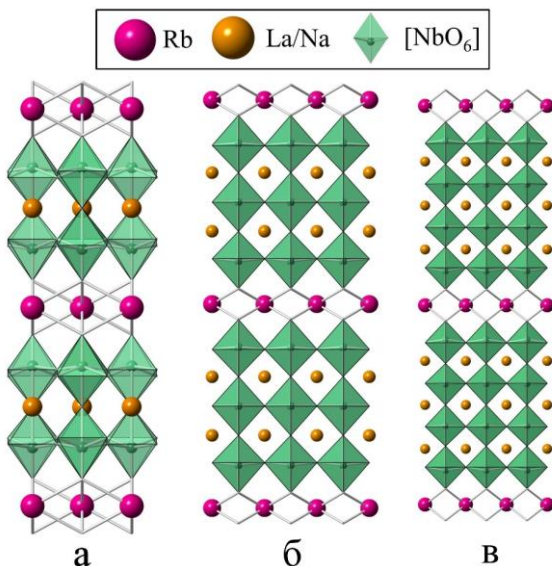


Рисунок 2 Кристаллические структуры а) $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, б) $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, в) $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$

В качестве исходной модели для уточнения $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ было использовано тетрагональное соединение $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (ICSD № 260289); для уточнения $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ – ромбическое соединение $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (ICSD № 201425); для уточнения $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ – тетрагональная фаза $\text{RbCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ (ICSD № 88853). В уточняемых соединениях атомы лантаноидов (La, Nd, Pr) и Na замещают атомы Ca.

Кристаллические структуры были уточнены в двух моделях – с неупорядоченным распределением атомов по А-позиции и с упорядоченным распределением. Наилучшее соответствие было достигнуто при использовании первой модели, что подтверждает тенденции к разупорядочению А-позиции в фазах Диона – Якобсона, описанные в литературе.

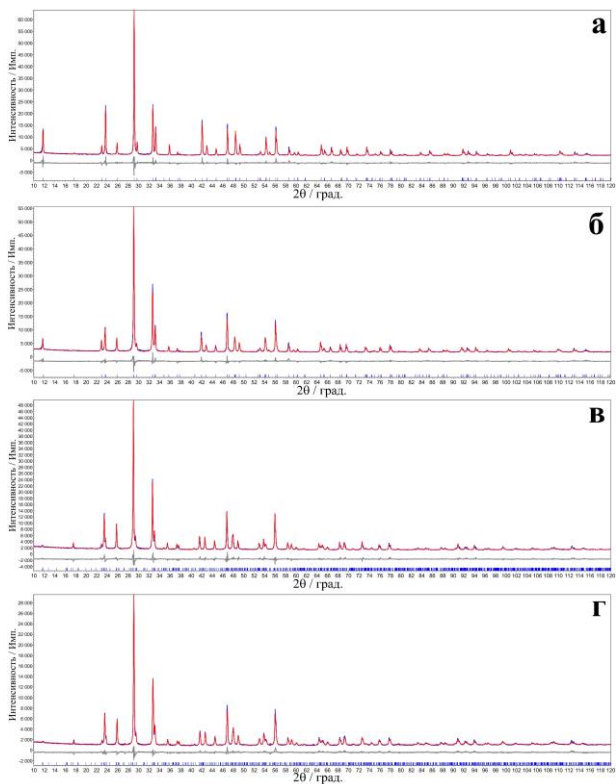


Рисунок 3 Наблюдаемая (синяя), теоретическая (красная) и разностная (серая) рентгенограммы а) $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, б) $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, в) $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и г) $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$

Кристаллические структуры ряда фаз $\text{RbLaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4$) представлены на рисунке 2, рентгенограммы ряда фаз $\text{A}'\text{LnNaNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}' = \text{Cs, Rb; Ln} = \text{Nd, Pr}$) – на рисунке 3, их кристаллические структуры – на рисунке 4. Несмотря на различия в кристаллической структуре, все три соединения имеют одинаковые окружения катионов - $\text{KЧ}(\text{Rb/Cs}) = 8$, $\text{KЧ}(\text{Ln/Na}) = 12$, $\text{KЧ}(\text{Nb}) = 6$. Основное различие заключается в искажениях октаэдров – наклонах (типичных для ромбических слоистых перовскитных структур) и неравномерных длинах связей в крайнем октаэдре слоя $[\text{NbO}_6]$. Параметры элементарных ячеек уточненных фаз и их моделей представлены в таблице 2.

Атом Nb находится вне экваториальной плоскости октаэдра и смещен в межслоевое пространство для всех трех соединений. Этот сдвиг Nb представляет собой искажение $\text{C}_4[001]$, вызванное вторичными искажающими эффектами, связанными с межатомными связями и напряжениями решетки. В данном случае

такое влияние связей, вероятно, можно охарактеризовать как усиление крайней связи Nb-O в слое за счет большого остаточного заряда (δ^-) на этом атоме кислорода. Этот заряд обусловлен ионной связью Rb-O того же атома кислорода в межслоевом пространстве. Такие искажения могут привести к удлинению крайнего октаэдра вдоль оси z до 15% по сравнению с неискаженными октаэдрами.

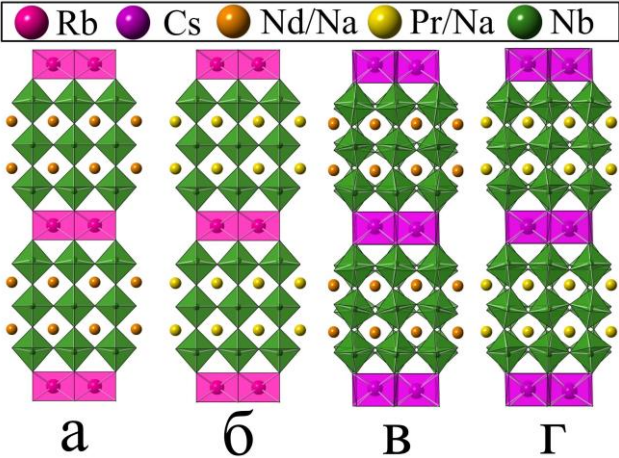


Рисунок 4 Кристаллические структуры а) $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, б) $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, в) $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и г) $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$

Таблица 2 Параметры элементарных ячеек некоторых фаз Диона – Якобсона

п	Вещество	Пр. гр.	a / нм	b / нм	c / нм	V / нм ³
2	$\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ *	Imma	0.38849(3)	0.38837(3)	1.0995(3)	0.16589(2)
3	$\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	P4/mmm	0.38586(6)	-	1.4910(3)	0.22199(4)
3	$\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$	P4/mmm	0.38821(6)	-	1.5106(4)	0.22760(9)
3	$\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$	P4/mmm	0.38721(1)	-	1.5026(2)	0.22529(1)
3	$\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$	P4/mmm	0.38746(8)	-	1.5066(3)	0.22618(1)
3	$\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ **	Pnam	0.38730(1)	0.38700(1)	1.5092(2)	0.22620(2)
3	$\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ **	Pnam	0.38857(1)	0.38833(1)	1.5204(3)	0.22941(1)
3	$\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ **	Pnam	0.38881(3)	0.38882(5)	1.5224(4)	0.23015(2)
4	$\text{RbCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$	P4/mmm	0.38727(1)	-	1.8911(6)	0.28363(1)
4	$\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$	P4/mmm	0.38858(8)	-	1.9028(4)	0.28730(9)

* - параметры b и c были переставлены местами, и a, b, c были разделены на $\sqrt{2}$, $\sqrt{2}$, 2 соответственно для сравнения из-за сверхструктуры $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$

** - параметры a и b были переставлены местами, и все параметры разделены на 2 для сравнения из-за сверхструктуры $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

Снижение симметрии в соединениях цезия вызвано большим радиусом иона Cs ($r(\text{Cs}^{[8]}) = 0.188$ нм, $r(\text{Rb}^{[8]}) = 0.175$ нм). Ромбическая симметрия поддерживает сложные октаэдрические искажения: одновременный диагональный

сдвиг Nb из экваториальной плоскости в крайнем октаэдре слоя ($C_3[111]$) и наклон октаэдров (система наклонов Глейзера $a^-b^+a^-$).

В целом, как видно из таблицы 2, параметр ячейки c и объем элементарной ячейки увеличиваются с увеличением числа n , в то время как a и b в основном остаются неизменными. Увеличение объема элементарной ячейки в соединениях Lp/Na по сравнению с их Ca аналогами объясняется их большими кристаллическими радиусами ($r(La^{[12]}) = 0.150$ нм, $r(Na^{[12]}) = 0.153$ нм, $r(Ca^{[12]}) = 0.148$ нм).

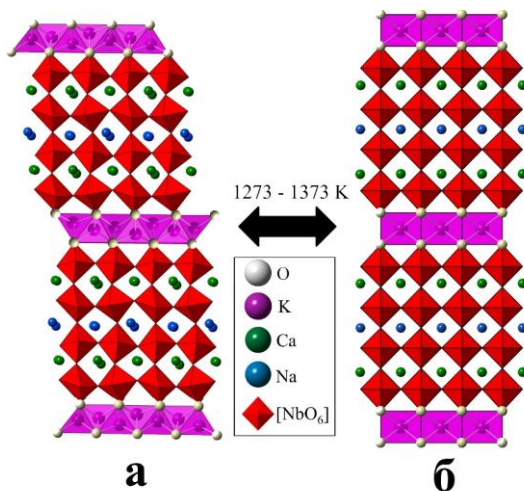


Рисунок 5 Фазовый переход между а) предполагаемой ромбической сверхструктурой $KCa_2NaNb_4O_{13}$ и б) тетрагональной $P4/mmm$ структурой

Высокотемпературный рентгеновский анализ показал, что термическое расширение образца $KCa_2NaNb_4O_{13}$ стабильно в диапазоне температур 298-1273 K, но после 1273 K происходит изменение дифракционной картины и резкое изменение параметров элементарной ячейки, что свидетельствует о фазовом переходе. Несмотря на то, что симметрия $KCa_2NaNb_4O_{13}$ была идентифицирована как ромбическая, ее структура до сих пор не уточнена, а данные о пространственной группе и атомных координатах в литературе отсутствуют. С другой стороны, структура $RbCa_2NaNb_4O_{13}$ была определена как тетрагональная с пространственной группой $P4/mmm$, и ее рентгенограмма хорошо согласуется с $KCa_2NaNb_4O_{13}$ после фазового перехода.

Параметры элементарной ячейки $KCa_2NaNb_4O_{13}$ примерно в два раза больше параметров фазы с Rb . Это привело нас к предположению, что природа обнаруженного фазового перехода состоит в переходе из ромбической сверхструктуры типа $2 \times 2 \times 2$ (рисунок 5 а) в тетрагональную структуру $P4/mmm$

(рисунок 5 б). Причиной отклонения структуры с калием от идеальной является межслойный ион с меньшим радиусом. Ион меньшего радиуса приводит к укорачиванию связи Nb-O, расположенной по направлению к межслойным ионам, и к искажению октаэдров NbO₆.

3.3. Термодинамические исследования фазы Диона – Якобсона

KCa₂NaNb₄O₁₃

Измерения C_p° проводились в интервале температур от 6 К до 344 К. Всего в 3-х сериях экспериментов было получено 148 экспериментальных значений C_p° . Экспериментальные точки C_p° были аппроксимированы методом наименьших квадратов. Усредненный график $C_p^\circ = f(T)$ приведен на рисунке 6.

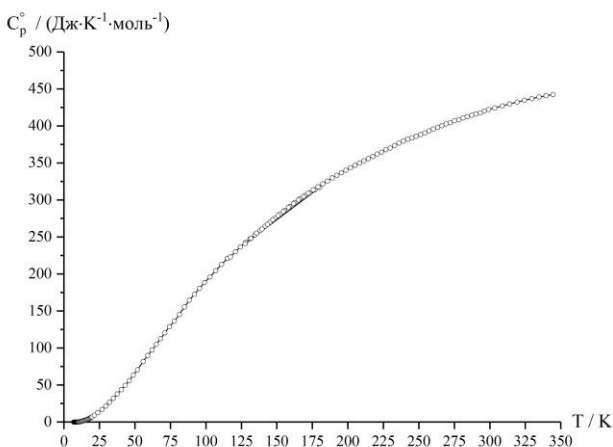


Рисунок 6 Температурная зависимость изобарной теплоёмкости для вещества KCa₂NaNb₄O₁₃

Теплоемкость данного вещества в интервале от 6 К до 344 К постепенно увеличивается с ростом температуры и не проявляет никаких особенностей. Из экспериментальных значений C_p° в интервале (20-50) К оценивалось значение фрактальной размерности D.

Для твердых тел цепочечной структуры зависимость C_p° от T при более низких температурах пропорциональна T^1 , слоистой структуры - T^2 , а объемной - T^3 . В фрактальной модели теплоемкости степень при T обозначается D и называется фрактальной размерностью. D может быть оценена по экспериментальным данным о температурных зависимостях теплоемкости по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln(C_p) - \ln(T)$. Без существенной погрешности можно предположить, что при $T < 50$ К $C_p^\circ = C_v$. Из

графика $\ln(C_p) - \ln(T)$ было определено, что в диапазоне (20-50) К, $D=2.69$, $\theta_{\max} = 265.0$ К. При этих значениях D и $\theta_{\max}$ уравнение воспроизводит экспериментальные значения C_p° с погрешностью $\pm 0.48\%$. Значение D указывает на объемно-слоистую структуру полученного соединения. Для расчета стандартных термодинамических функций $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$, значения C_p° были экстраполированы от начальной температуры измерения (около 6 К) до 0 К графическим методом. Расчеты функций $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ производились путем численного интегрирования кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln(T))$, соответственно, а функция Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ оценивалась из энтальпий и энтропий при соответствующих температурах.

Значения полученных термодинамических функций составили: $C_p^\circ(298.15) = 421.1 \pm 0.8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $[H^\circ(298.15) - H^\circ(0)] = 72.7 \pm 0.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S^\circ(298.15) = 450.4 \pm 0.9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $-[G^\circ(298.15) - H^\circ(0)] = 61.5 \pm 0.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_f S^\circ(298.15, \text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}, \text{кр}) = -(1227.9 \pm 0.8) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3.4. Исследования продуктов ионообменных реакций фаз Диона – Якобсона

В системе $A'\text{LnNaNb}_3\text{O}_{10}$ ($A' = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{H}$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) для Rb- и Cs-содержащих фаз до 1073 К видимых эффектов ДТА не наблюдается. Однако на каждой кривой ДТА для $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ наблюдалось по два эндотермических эффекта (рисунок 7). Согласно литературным данным, первым эффектом при 359 и 371 К для $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, соответственно, является потеря кристаллизационной воды. Поэтому эти количества кристаллизационной воды были рассчитаны по потерям массы в данных ТГА.

Таблица 3 Разложение протонированных форм фаз Диона – Якобсона

Вещество	Эффект ДТА, процесс	T / К	Реакция
$\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$	Эндотермический, дегидратация	359	$\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} + 1.1\text{H}_2\text{O}$
	Эндотермический, разложение	637	$\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{NdNaNb}_3\text{O}_{9.5} + 0.5 \text{H}_2\text{O}$
	Атермический, разложение	637-1273	$\text{NdNaNb}_3\text{O}_{9.5} \rightarrow \text{NdNbO}_4 + \text{NaNbO}_3 + 0.5\text{Nb}_2\text{O}_5$
$\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$	Эндотермический, дегидратация	371	$\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} + 0.6\text{H}_2\text{O}$
	Эндотермический, разложение	647	$\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{PrNaNb}_3\text{O}_{9.5} + 0.5 \text{H}_2\text{O}$
	Атермический, разложение	647-1273	$\text{PrNaNb}_3\text{O}_{9.5} \rightarrow \text{PrNbO}_4 + \text{NaNbO}_3 + 0.5\text{Nb}_2\text{O}_5$

Формулы гидратов были рассчитаны как $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$, в то время как модельная фаза $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ имеет 1.3 молекулы воды на формульную единицу. Удаление кристаллизационной воды приводит лишь к незначительному изменению дифракционной картины и уменьшению межслоевого расстояния. Вторым ДТА эффектом при 637 или 647 К для $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, соответственно, является разложение слоистой структуры перовскита за счет обезвоживания и удаления протона из межслоевого пространства. Подробные данные ДТА и предполагаемые реакции представлены в таблице 3. ИК-спектры полученных соединений также свидетельствуют о присутствии воды в межслоевом пространстве.

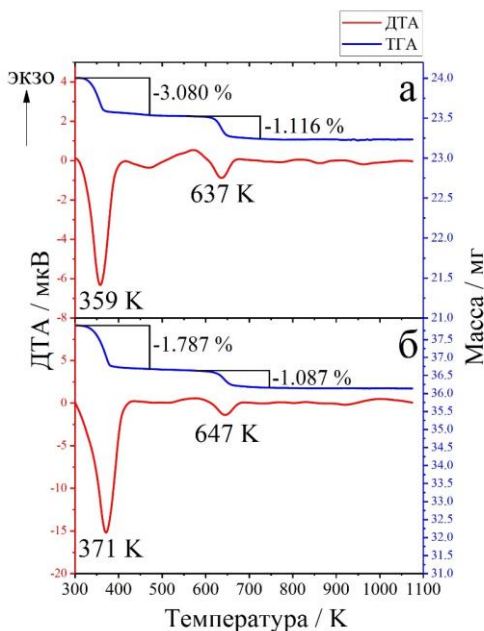


Рисунок 7 Кривые ДТА и ТГА для а) $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ и б) $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$

Фазы Ауривилиллиуса $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{PbBi}_3\text{NbTi}_2\text{O}_{12}$ были получены двумя методами: по твердофазной реакции из оксидов и методом ионного обмена из фаз Диона – Якобсона. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что образцы, полученные обоими методами, являются индивидуальными соединениями и не содержат вторичных фаз. Соединение $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ имеет ромбическую сингонию и кристаллизуется в пространственной группе $A2_1am$, в то время как для соединения $\text{PbBi}_3\text{NbTi}_2\text{O}_{12}$ наблюдается образование псевдотетрагональной модификации.

Для всех полученных соединений была исследована генерация второй гармоники. Эксперимент по измерению ГВГ показал наличие нелинейных оптических свойств для всех исследуемых соединений.

Для уточнения распределения Bi/Pb по позициям структуры было проведено уточнение соединений $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ методом Ритвельда. Вещество $\text{SrCaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_{12}$ (B2cb) было использовано в качестве исходной модели для обоих уточнений с предположением о замещении Sr атомом Bi, а Ca/Ba – Pb. В отличие от других многослойных перовскитов с типичным упорядочением В-позиций, атомы В-позиции Ti/Nb статистически распределены как в исходной модели, так и в уточненных структурах. Как и ожидалось, уточнение заселенности атомов Pb и Bi в позиции А не оказало влияния на R-фактор и кристаллическую структуру обоих соединений. Поэтому уточнение проводилось со статистически распределенными атомами Bi/Pb во всех позициях.

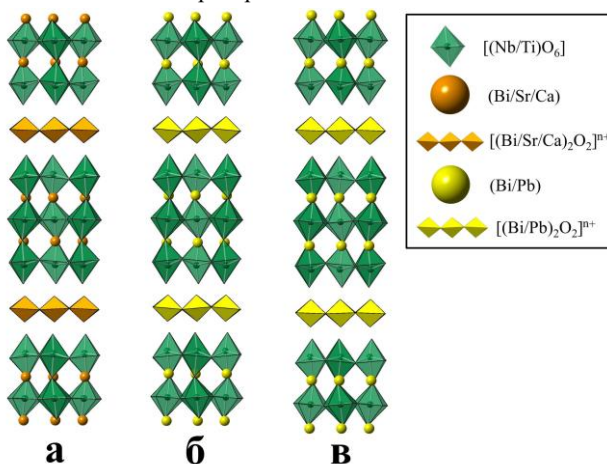


Рисунок 8 Кристаллические структуры а) $\text{SrCaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_{12}$, б) $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ и в) $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$

В целом, уточненные кристаллические структуры как для твердофазного, так и для ионообменного продуктов находятся в хорошей корреляции с исходной моделью (рисунок 8 а). В то время как октаэдрическая часть структуры практически одинакова для модели и уточненных структур, искажения в блоке $[\text{M}_2\text{O}_2]^{n+}$ в каждом случае различны. Твердофазный продукт (рисунок 8 б) имеет больше искажений, чем модель, в то время как ионообменный продукт (рисунок 8 в) имеет меньше искажений. Эти небольшие различия в реакционной части кристаллической структуры могут быть признаком различий распределения Bi/Pb для твердофазных и ионообменных продуктов.

3.5. Высокотемпературные исследования ниобатов со структурой слоистого перовскита

Основу научного и практического интереса фаз Ауривилиллиуса составляет фазовый переход из сегнетоэлектрического состояния с несколькими симметрично-эквивалентными вариантами структуры в неполярную параэлектрическую фазу с единственным вариантом структуры. Данный переход для изучаемых соединений соответствует температуре Кюри (T_c) и является фазовым переходом II рода.

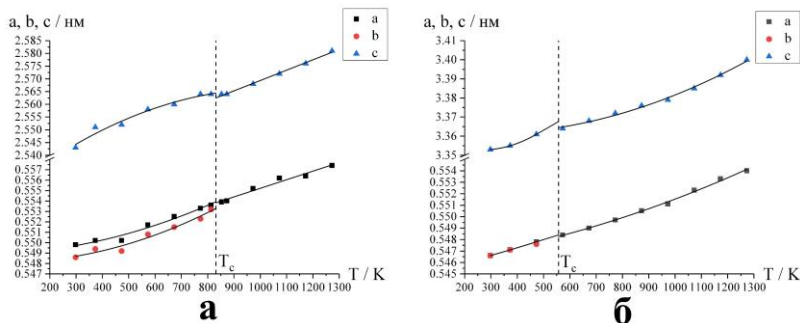


Рисунок 9 Зависимость параметров элементарных ячеек а) $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ и б) $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ от температуры

Для наблюдения структурных изменений при нагревании и регистрации низкоконтрастных фазовых переходов соединения, полученные методом ионного обмена, были впервые изучены методом высокотемпературной рентгенографии в интервале температур от 298 до 1273 К. На рисунке 9 приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединений $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ с $n = 2$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ с $n = 3$.

Как было отмечено ранее, при комнатной температуре структура $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ является ромбической и описывается пространственной группой $A2_1am$. Слойные параметры a и b почти равны друг другу, по мере увеличения температуры постепенно сближаются и выравниваются при 853 К, что приводит к образованию тетрагональной ячейки. Изменение градиента роста в данном температурном диапазоне совпадает с температурой Кюри для твердофазного образца $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($T_c = 833$ К).

Структура соединения $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ характеризуется равенством параметров a и b . Однако наличие нелинейных оптических свойств указывает на то, что $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ обладает ромбической симметрией. Для данного соединения в области 473–573 К происходит изменение градиента, что соответствует фазовому переходу из ромбической модификации в тетрагональную параэлектрическую фазу. На основании вышесказанного, можно сделать вывод,

что обнаруженные фазовые переходы соответствуют температурам Кюри. Значения температур фазовых переходов несколько отличаются от литературных данных. Вероятно, это связано с различным распределением катионов свинца и висмута по позициям в блоке и пакете структуры.

Соединения серии $\text{RbLaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4$) не проявляют фазовых переходов в исследуемом интервале температур. Примечательно, что полиномиальные функции $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ и $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$ являются квадратичными (рисунок 10 а, б), а для $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ – линейными (рисунок 10 в). Это можно объяснить увеличением числа октаэдров в слое – по мере утолщения слоя термическое расширение соединения становится все более линейным, как у классического кубического перовскита.

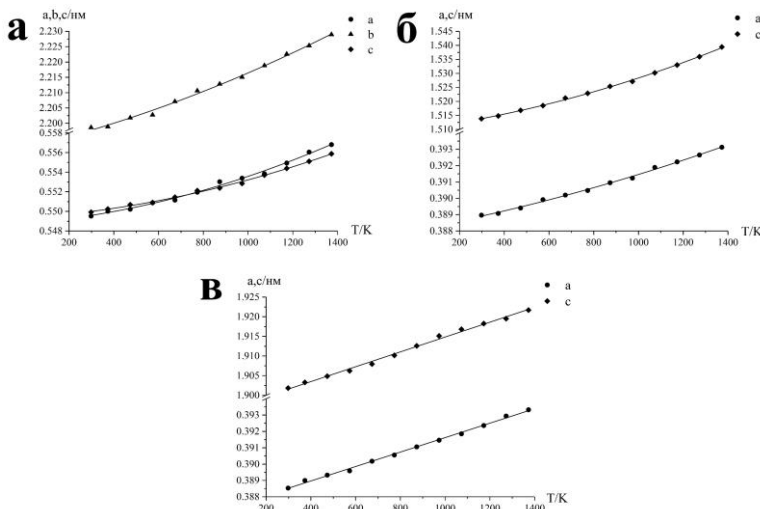


Рисунок 10 Зависимость параметров элементарных ячеек а) $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, б) $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, в) $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ от температуры

Для оценки изменения объема вещества при нагревании нами проведено изучение теплового расширения полученных фаз. Наиболее наглядно анизотропию теплового расширения демонстрируют фигуры теплового расширения, позволяющие детально описать поведение кристалла в широком интервале температур.

3.6. Спектроскопические исследования ниобатов со структурой слоистого перовскита

Ширина запрещенной зоны рассчитывалась из спектров оптического поглощения по методу Тауца (таблица 4):

$$(\alpha h\nu)^n = C'(h\nu - E_g) \quad (3)$$

где α – коэффициент абсорбции материала, λ – длина волны, h – постоянная Планка, C' – константа) ν – частота падающего света, E_g – ширина запрещенной зоны.

Коэффициент абсорбции может быть рассчитан из спектра диффузного отражения по формуле Кубелки – Мунка для образца бесконечной толщины:

$$F(R) = \frac{\alpha}{s} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4)$$

где $F(R)$ – функция Кубелки – Мунка, α – коэффициент поглощения, s – коэффициент рассеяния волны.

Границы валентной зоны и зоны проводимости (рисунок 11) были рассчитаны по эмпирическим формулам:

$$E_{ВЗ} = \chi - E_e + 0.5E_g^{Оптич.} \quad (5)$$

$$E_{ЗП} = E_{ВЗ} - E_g^{Оптич.} \quad (6)$$

где E_e – свободная энергия электрона по водородной шкале (примерно 4.50 эВ) и χ – электроотрицательность полупроводника, которая является средним геометрическим электроотрицательностей отдельных атомов вещества.

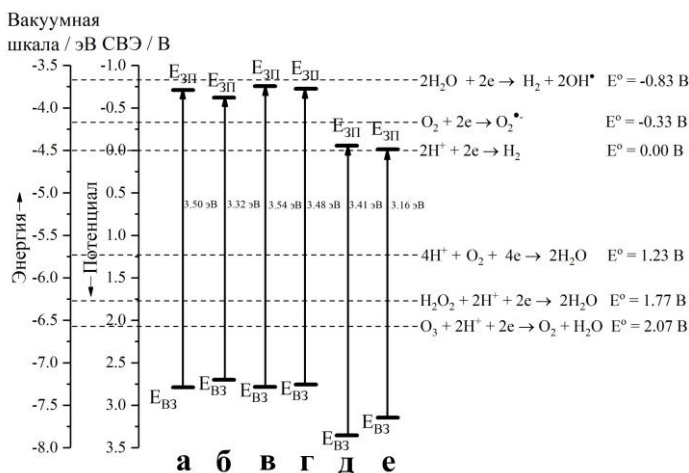


Рисунок 11 Положения потенциалов $E_{ВЗ}$ и $E_{ЗП}$ относительно вакуума и стандартного водородного электрода для а) RbNdNaNb₃O₁₀, б) RbPrNaNb₃O₁₀, в) CsNdNaNb₃O₁₀, г) CsPrNaNb₃O₁₀, д) HNdNaNb₃O₁₀·1.1H₂O, е) HPrNaNb₃O₁₀·0.6H₂O

Было установлено, что соединения RbLaNaNb_{n-2}Nb_nO_{3n+1} ($n = 2, 3, 4$) могут быть использованы для разложения органических молекул при УФ облучении. Для определения способности RbLaNaNb₃O₁₀ и RbLaNa₂Nb₄O₁₃ к генерации водорода требуются дальнейшие фотокаталитические эксперименты по расщеплению воды.

Ширина запрещенной зоны всех синтезированных соединений семейства $A'LnNaNb_3O_{10}$ ($A' = Cs, Rb, H$; $Ln = Nd, Pr$) больше 3 эВ, что означает, что они не могут использоваться в качестве фотокатализаторов под действием видимого света, а только под ультрафиолетовым облучением. Примечательно, что соединения с Rb имеют меньшую ширину запрещенной зоны – это может быть использовано в дальнейших поисках оптимального фотокатализатора в семействе фаз Диона – Якобсона. Эти материалы могут быть использованы для разложения органических молекул под воздействием УФ-излучения.

Таблица 4 Значения ширины запрещенной зоны, электроотрицательности, потенциалов границ валентной зоны и зоны проводимости для полученных соединений

n	Вещество	E_g / эВ	χ / эВ	$E_{ВЗ}$ / эВ	$E_{ЗП}$ / эВ
2	RbLaNb ₂ O ₇	3.40	5.57	-7.27	-3.87
3	RbLaNaNb ₃ O ₁₀	3.39	5.54	-7.23	-3.84
4	RbLaNa ₂ Nb ₄ O ₁₃	3.34	5.70	-7.19	-3.85
4	KCa ₂ NaNb ₄ O ₁₃	3.44	5.37	-7.09	-3.65
3	RbLaNaNb ₃ O ₁₀	3.39	5.54	-7.23	-3.84
3	RbNdNaNb ₃ O ₁₀	3.50	5.53	-7.28	-3.78
3	RbPrNaNb ₃ O ₁₀	3.32	5.53	-7.19	-3.87
3	CsNdNaNb ₃ O ₁₀	3.54	5.51	-7.28	-3.74
3	CsPrNaNb ₃ O ₁₀	3.48	5.51	-7.25	-3.77
3	HNdNaNb ₃ O ₁₀ ·1.1H ₂ O	3.41	5.94	-7.64	-4.23
3	HPrNaNb ₃ O ₁₀ ·0.6H ₂ O	3.16	5.94	-7.52	-4.36
2	PbBi ₂ Nb ₂ O ₉	2.88	6.14	-7.57	-4.69
2	(PbBiO ₂)BiNb ₂ O ₇	2.84	6.14	-7.55	-4.72
3	PbBi ₃ Ti ₂ NbO ₁₂	3.13	6.02	-7.58	-4.45
3	(PbBiO ₂)Bi ₂ Ti ₂ NbO ₁₀	3.08	6.02	-7.55	-4.47

Значения E_g для обеих фаз Ауривилиуса с $n=3$ выше, чем для фаз с $n=2$. Их значения (~3.1 эВ) находятся прямо на УФ-краю спектра видимого света (380 нм). Поэтому, в отличие от соединений с $n=2$, они не могут использоваться только в условиях видимого света. Примечательно, что значения E_g для продуктов ионного обмена несколько ниже (~0.05 эВ), чем для твердофазных продуктов. Поэтому эти материалы способны разлагать органические молекулы под воздействием УФ и видимого света, и не могут быть использованы в качестве фотокатализаторов для получения водорода путём расщепления воды.

ВЫВОДЫ

1. Методами твердофазного и ионообменного синтеза получено 14 соединений – 10 фаз Диона – Якобсона и 4 фазы Ауривилиуса. 7 из них были получены впервые. Методом ионного обмена из фаз Диона – Якобсона получено 2 фазы Ауривилиуса. Комплексом методов были изучены продукты реакций ионного обмена

$(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$. Были выявлены их сходства и различия с родственными фазами, полученными твердофазным методом. Элементный и фазовый состав полученных соединений установлен на основании рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, соответственно.

2. Методом полнопрофильного рентгеновского анализа впервые изучены кристаллические структуры 8 соединений. Были изучены особенности структурообразования данных слоистых перовскитов.

3. Термическая устойчивость и фазовые переходы (при их наличии) были изучены для всех полученных соединений. Впервые был обнаружен фазовый переход при температуре 1273-1373 К для соединения $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$. Фазовые переходы для $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ аналогичны переходам для твердофазных аналогов и соответствуют температурам Кюри. Изучена термическая устойчивость протонированных производных фаз Диона – Якобсона. Было определено содержание воды в межслойном пространстве твердых кислот. Для 6 соединений было изучено тепловое расширение, рассчитаны коэффициенты теплового расширения и построены фигуры теплового расширения. Установлено, что тепловое расширение большинства веществ анизотропно ввиду их слоистой структуры.

4. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые для соединения $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ была измерена зависимость теплоемкости от температуры в интервале 6-344 К. Вычислены стандартные термодинамические функции: теплоемкость $C_p^\circ(T)$, энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функция Гиббса $G^\circ(T) - G^\circ(0)$, в температурном интервале 0-344 К, в том числе рассчитана стандартная энтропия образования изучаемого соединения при 298.15 К.

5. Для всех полученных соединений была измерена оптическая ширина запрещенной зоны (впервые – для 12 соединений), рассчитаны потенциалы границ валентной зоны и зоны проводимости. Были сделаны выводы о применимости данных соединений в качестве фотокатализаторов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ АВТОРА

Статьи в журналах и сборниках:

1. Knyazev A.V., Mączka M., Krashenninnikova O.V., Ptak M., **Syrov E.V.**, Trzebiatowska-Gussowska M. High-temperature X-ray diffraction and spectroscopic studies of some Aurivillius phases // Materials Chemistry and Physics - 2018 - V. 204, P. 8-17
2. Knyazev A.V., Krashenninnikova O.V., **Syrov E.V.**, Kyashkin V.M., Lelet M.I., Smirnova N.N. Thermodynamic and X-ray studies of layered perovskite $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ // Journal of Chemical Thermodynamics - 2019 - V. 138 - P. 255-261

3. Knyazev A.V., **Syrov E.V.**, Krashenninnikova O.V., Kyashkin V.M., Titaev D.N., Fukina D.G. Structural and thermal properties of La-containing Dion – Jacobson homologous series // Journal of Solid State Chemistry - 2020 - V. 294, 121832
4. **Syrov E.V.**, Krashenninnikova O.V., Knyazev A.V., Fukina D.G., Suleymanov E.V., Volkova N.S., Gorshkov A.P., Smirnov S.M. Synthesis, structure, and properties of new Dion-Jacobson compounds $A'\text{LnNaNb}_3\text{O}_{10}$ ($A' = \text{Cs, Rb, H; Ln} = \text{Nd, Pr}$) // Journal of Physics and Chemistry of Solids - 2021 - V. 156, 110184

Тезисы конференций:

1. **Сыров Е.В.**, Князев А.В., Крашенинникова О.В., Капринин А.М. Получение свинецсодержащих фаз Ауривилиуса методом ионообменных реакций // XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девятовых. Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Нижний Новгород, 28 - 31 мая 2018 г. – с. 125.
2. Knyazev A.V., **Syrov E.V.**, Krashenninnikova O.V., Borisov G.A. Synthesis and high-temperature polymorphism of Dion-Jacobson phase $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ // 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry. Belgrade, Serbia. 24-28 September, 2018. P. 613-616
3. **Syrov E.V.**, Knyazev A.V., Krashenninnikova O.V. Synthesis and structural refinement of a new layered perovskite $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$ // Materials science of the future: research, development, scientific training. Nizhni Novgorod. 12 – 14 February 2019. P. 82.
4. Krashenninnikova O.V., **Syrov E.V.**, Knyazev A.V., Tereshin A.I. Thermal stability of Dion–Jacobson series $A'\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($A' = \text{K, Na, Li, Ag}$) // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020). July 6th, 2020, Moscow, Russia. P. 117
5. **Syrov E.V.**, Krashenninnikova O.V., Knyazev A.V., Tereshin A.I. High-temperature XRD studies of some new compounds of Dion – Jacobson series // IV Conference and School for Young Scientists Non-Ambient Diffraction and Nanomaterials (NADM-4), October 19 – 21, 2020 St.-Petersburg
6. **Syrov E.V.**, Krashenninnikova O.V., Knyazev A.V., Smirnov S.M. Synthesis and Rietveld refinement of a new Dion-Jacobson compound $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ // «Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2020)» (17-18 November, 2020, Nizhny Novgorod, Lobachevsky University)
7. Krashenninnikova O.V., **Syrov E.V.** Synthesis and structural features of $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ // «Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2020)» (17-18 November, 2020, Nizhny Novgorod, Lobachevsky University)