

层状类钙钛矿结构新铌酸盐 $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

方亮, 张辉, 吴伯麟, 袁润章

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

关键词: 铌酸盐 类钙钛矿结构 插层现象

分类号: O614.512

一些铌酸盐具有优良的压电、铁电性能及较大的非线性光学效应,因此铌酸盐的人工合成、结构与性能的研究受到重视^[1,2],1995年 de Araujo 等人报道了类钙钛矿结构含铌层状铌酸盐化合物的铁电薄膜具有抗疲劳特性,并具有很好的信息存储寿命和较低的漏电流,因此成为铁电薄膜研究领域中最热门的材料之一^[3,4]。我们在 $\text{SrO-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ 三元体系中首次合成了新型层状类钙钛矿结构铌酸盐 $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$,发现该化合物具有离子交换与插层现象。

以纯度为 99.99% 的 SrCO_3 , K_2CO_3 和 Nb_2O_5 为起始原料,按化学计量比配制,经适当的工艺处理,可以获得纯的化合物多晶体。采用以 K_2CO_3 与 B_2O_3 为主的助熔剂,通过助熔剂的缓冷法可得到无色透明,呈云母片状的单晶体,晶体尺寸可达 $2 \times 2 \times 0.4 \text{ mm}^3$ 。整个合成试验的气氛均为空气。

将固相反应得到的化合物多晶体和通过助熔剂法稳定生长出的单晶体,分别经化学分析及电子探针 (EPMA) 定量分析。综合测试结果 (见表 1),可以确定该化合物的化学式为 $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 。

表 1 化学成分定量分析结果

Table 1 Results of Quantitative Analysis of Elements

methods	mole ratio		chemical formula
	K : Sr : Nb		
chemical analysis	0.98 ± 2.00 ± 3.06		$\text{K}_{0.98}\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10.14}$
EPMA	1.04 ± 2.00 ± 2.98		$\text{K}_{1.04}\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{9.97}$

$\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 中各元素的含量仅在极小范围内 (化学分析误差范围) 波动,从而确定这是一种成分确定的化合物。

在晶体的扫描电镜测试中,未观察到溶出物和胶体分散物。EPMA 元素面分布测试显示,在化合物晶体的表面和断面上 K、Sr、Nb 均匀分布。体视显微镜及偏光显微镜观察显示,该化合物的晶体形态为云母片状,平行消光,一轴晶负光性。

差热分析 (DTA) 及淬冷试验表明,该化合物为一致熔化合物,熔点为 1520°C ,晶体的生成

收稿日期: 1999-04-07, 收修改稿日期: 1999-05-23,
国际衍射数据中心 (ICDD) 资助项目 (No. 95-04)。

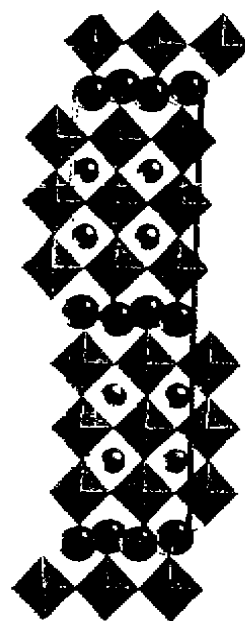
* 通讯联系人。

第一作者: 方亮,男,28岁,博士;研究方向:无机材料合成。

温度范围为 1300~1520 °C。

利用 X 射线四圆单晶衍射仪进行了晶体结构分析。结果表明 $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 晶体为正交晶系,空间群 $P2_12_12_1$,晶胞参数 $a=0.7816(1)$ nm, $b=0.7764(2)$ nm, $c=2.9995(2)$ nm, $V=1.8114(4)$ nm³, $Z=8$,理论密度 $4.791\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 与比重瓶法所测的密度 $4.782\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 相一致。其晶体结构如图 1 所示,可以描述为三层以顶角相连的 $[\text{NbO}_6]$ 氧八面体类钙钛矿层 $[\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$ 与层间阳离子 K^+ 层沿着准四方的 c -轴交替排列而成的三层类钙钛矿结构。通过与含铋层状化合物对比,新化合物 $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 同样是由铁电性的类钙钛矿层与非铁电性的阳离子层相互交替排列而成,因此, $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 极有可能成为一类的新颖铁电薄膜材料。

进一步研究发现,与类钙钛矿结构含铋层状化合物 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层中的铋离子还很难被其他离子取代所不同的是^[6],新化合物 $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 的层间位置具有离子交换和插层现象。 $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 经过一定浓度的酸处理后,钙钛矿层间的阳离子 K^+ 可以在常温下被其他等价离子如 Na^+ 、 Li^+ 、 H^+ 、 NH_4^+ 等置换,而且离子交换反应是可逆的;X 射线粉末衍射和红外光谱分析结果证实,正乙胺也可以插入到层间位置,形成层状正乙胺柱铌酸盐, d_{002} 值从 1.502 nm 增加到 2.991 nm,使层间距明显增大。由此可见,可望通过离子交换反应、有机物插层反应等方法,设计与制备一系列以三层类钙钛矿结构为骨架的新化合物及新型有机-无机复合物。尤其是那些新型有机-无机复合物合成条件与高温固相反应法差别很大,而且可以通过选择性结构设计而获得与高温固相反应产物不同的光、电、磁、吸附、催化等物理化学性能,为制造新型高性能、多功能化复合材料提供了新的可能。



●: K^+ ; ●: Sr^{2+}
图 1 $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 沿 a 轴的结构投影图
Fig. 1 Projection of $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ structure along the a -axis

参 考 文 献

- [1] Neurgaonkar R. R., Nelson J. G., Oliver J. R. *Mat. Res. Bull.*, 1992, 27, 677.
- [2] FANG Liang(方亮), ZHANG Hui(张辉), WU Bo-Lin(吴伯麟) et al *Wu J. Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem)*, 1999, 15(1), 118.
- [3] De Araujo C. A. P., Cuchiare J. D., McMillan L. D. et al *Nature*, 1995, 374, 627.
- [4] YANG Ping-Xiong(杨平雄), ZHENG Li-Rong(郑立荣), LING Chen-Lu(林成鲁) *Kexue Tongbao (Chinese Sci. Bull)*, 1997, 42(2), 220.
- [5] ZENG Han-Min(曾汉民) *Essential of Advanced Materials for High Technology(高技术新材料要览)*, Beijing: Science and Technology Press, 1993, p269.

A NEW NIOBATE $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ WITH PEROVSKITE-LIKE LAYERED STRUCTURE

FANG Liang ZHANG Hui WU Bo-Lin YUAN Run-Zhang

(Wuhan University of Technology, State Key Lab. of Material Synthesis and Processing, Wuhan 430070)

A new niobate compound $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ was synthesized for the first time. The chemical compositions, crystal structure, optical property, density and melting point of the new compound were characterized by EPMA, TEM, XRD, DTA and so on. $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ crystallizes the orthorhombic system with unit cell parameters $a = 0.7816(1) \text{ nm}$, $b = 0.7764(2) \text{ nm}$, $c = 2.9995(2) \text{ nm}$, $V = 1.8114(4) \text{ nm}^3$, and space group $P2_12_12_1$, $Z=8$. The structure may be described as treble perovskite sheets $[\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$ interleaved with K^+ . Further, it was found that $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ has intercalation phenomenon. Na^+ , Li^+ , H^+ , NH_4^+ could exchange the interlayer cations K^+ of $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, and n-hexylamine also could intercalate into the place between the layers of $[\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$.

Keywords: niobate perovskite-like structure intercalation phenomenon