

多步离子交换法合成 Zn-插层 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 衍生物

陈玉凤^{1,2}, 周松华¹, 杨晓晶²

(1. 南昌大学 化学系, 南昌 330031; 2. 北京师范大学 化学学院, 北京 100875)

摘要: 对层状钙钛矿型化合物 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 依次进行 $\text{H}^+/\text{(BiO)}^+$, 四甲基铵离子 TMA^+/H^+ , 及锌氨络离子 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{TMA}^+$ 多步离子交换而获得含 Zn 衍生物. X 射线衍射(XRD)结果显示出质子化产物和含 Zn 衍生物的衍射图谱与前驱物 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的层状结构上的差异. 组成分析表明, 前驱物质子化后, Bi 原子几乎全被抽出, 但也有少量的 Sr 损失. 紫外-可见吸收(UV-Vis)测量发现, 含 Zn 衍生物的紫外吸收边比质子化产物和前驱物的紫外吸收边明显向高能方向移动.

关键词: $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$; 质子化; 离子交换; 紫外-可见吸收

中图分类号: O613

文献标识码: A

Synthesis of New Zn-containing Derivative by Multi-step Ion-exchanges

CHEN Yu-Feng^{1,2}, ZHOU Song-Hua¹, YANG Xiao-Jing²

(1. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: A new material, Zn-containing derivative from $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, was synthesized by multi-step ion-exchanges with $\text{H}^+/\text{(BiO)}^+$, TMA^+ (tetramethylammonium ions)/ H^+ , and $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{TMA}^+$ step by step. X-ray diffraction (XRD) patterns exhibit the difference in the layered structures among the precursor $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), its protonated product (HSN), and Zn-containing derivative (ZSN). The compositional analyses reveal the extraction of most of the bismuth atoms and the loss of a small part of the strontium atoms after protonation. The UV-Vis (ultraviolet-visible) absorption edge of the Zn-containing derivative shifts markedly to high energy compared with that of the precursor and its protonated product.

Key words: $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$; protonation; ion-exchange; UV-Vis absorption

钙钛矿型化合物中的 Aurivillius 相层状氧化物, 如 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN)、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 和 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) 等因其在永久性铁电随机贮存记忆器方面的潜在应用而倍受关注^[1-3], 尤其是 SBN^[4-9]. 然而, 最近的研究发现大多数的 Bi-基层状薄膜, 如 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ^[10]、 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[11] 及 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ^[12] 等具有优良的非线性光学性能, 在光学器件领域有潜在的应用前景.

为了从这些层状化合物中研发一些新材料, 质子化、插层、离子交换、剥离等反应被引入到 Bi-基层状氧化物 $\text{Bi}_2\text{ANa}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ (A = Sr,

Ca) 等的研究中^[13-16]. Tsunoda 等^[15] 采用烷基胺 (n-alkylamines) 成功地插层于 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ 的质子化产物中; Shimizu 等^[17] 也采用不同的烷基胺插层于 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ 的质子化产物 $\text{H}_2\text{ATa}_2\text{O}_7$ (A = Sr, $\text{La}_{2/3}$) 中. 而关于 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的质子化及离子交换的研究很少. 通过对前驱物 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($(\text{BiO})_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$) 中 $(\text{BiO})_n^{m+}$ 层的质子化交换、质子化产物的四甲基铵离子 (TMA^+) 交换、以及四甲基铵插层产物的锌氨络离子 ($\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) 的交换等多步离子交换反应而获得了含 Zn 衍生物 (ZSN). 该衍生物的结构和光学性质不同于质子化产物和原始材料, 在紫外光学器件领

收稿日期: 2009-12-09, 收到修改稿日期: 2010-01-21

基金项目: 江西省自然科学基金(2009GZC0085); 国家自然科学基金(20965006)

作者简介: 陈玉凤(1969-), 女, 博士, 副教授. E-mail: yfchen@ncu.edu.cn

域有应用前景. 基于此, 本工作尝试对层状 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 进行质子化及离子交换, 进而获得了含 Zn 衍生物(ZSN).

1 实验

$\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ 是由按计量比的 Bi_2O_3 、 SrCO_3 和 Nb_2O_5 (分别由北京化工厂、北京化学试剂公司及国家药物集团化学试剂公司获得)混合物在铂金坩埚中于高温下固相合成而得. 将 Bi_2O_3 、 SrCO_3 和 Nb_2O_5 充分混合研磨在 900°C 下煅烧 15h 后冷却研磨, 再在 1000°C 下煅烧 15h 后冷却研磨, 最后在 1200°C 下煅烧 24h, 获得所需的前驱物 $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$. XRD 分析表明产物 $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ 是单相, 与文献[18]报道一致.

$\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ 的质子化产物(HSN)是采用 H^+ 离子抽取层间的 $(\text{BiO})_n^{n+}$ 层而获得的. 具体步骤: 称取 1 g SBN 于 50 mL 6 mol/L HCl 中, 采用水热法在 120°C 下加热 24h (为了增大反应速率并充分抽出 Bi), 然后过滤、洗涤、 110°C 下空气气氛中干燥.

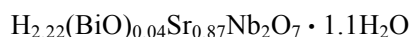
将获得的质子化产物(HSN)采用四甲基铵离子 (TMA^+) 进行插层(即与层间的 H^+ 发生交换): 一定数量的 HSN (0.75 g) 加到约 1L 四甲基铵氢氧化物 (TMAOH) 溶液中(其中 $n(\text{TMAOH}) : n(\text{HSN}) = 10:1$), 在室温下连续磁力搅拌约 30d 获得胶体悬浮液. 此过程中, 混合体系将发生如下反应: 碱性四甲基铵氢氧化物溶液中的 OH^- 将与 HSN 层间的 H^+ 中和生成水, 同时 TMA^+ 离子插入层间, 即相当于 TMA^+ 交换 H^+ . 由于 TMA^+ 体积较大, 化合物层间距将被撑大, 甚至层板可能会被剥离开来. 将获得的悬浮液静置片刻后取出上层液体, 弃去底部的少量沉淀物, 并将取出的悬浮液稀释至约 0.40g/L(1L), 再进行离心浓缩成约 10 mL 泥浆悬浮物($\text{pH} = 12.0$). 最后将泥浆物分散到 0.1 mol/L 的 200 mL $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液中搅拌 12h, 此时混合体系的 $\text{pH} = 11.50$, 该 pH 足够可避免 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液中 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀的产生^[19]. 在此混合体系中 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 将与 TMA^+ 发生离子交换. 该混合体系搅拌一晚后, 将泥浆物进行过滤、洗涤、 40°C 真空干燥 12 h, 得到所需的含 Zn 衍生物(ZSN).

所有样品的表征都是在室温下进行. XRD 测量是采用 Phillips $\chi^{\text{'}}$ pert Pro MPD (40 kV, 40 mA) X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$), 其测量 2θ 范围 $5^\circ \sim 80^\circ$ 、步长 0.02° 、扫描速率每步长 20s. 傅利叶变换红外光谱 (FTIR) 测量采用 KBr 压片法于 Nicolet-380 红外光

谱仪上进行. 样品中 Zn、Sr、Nb、H、N 组分是通过诱导耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES) (Jarrel-ASH, ICAP-9000) 及 CHN 元素分析仪 (Germany elementar vario EL) 的测量来确定. 样品的化学式是由 ICP 和 CHN 的结果计算得到. 样品的形貌及其样品中各主要元素分布的均匀性是通过扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi, Ltd.) 及其能量弥散谱(EDS)来表征. 光学性能是采用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis, Hitachi, U-4100)来表征.

2 结果和讨论

ICP 结果发现, 前驱物 $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ (SBN) 中的 Bi:Sr:Nb 原子比为 2.0:0.96:2.0, 与其化合物的正常比几乎一致. 当 SBN 质子化后, Bi:Sr:Nb 的原子比为 0.04:0.87:2.0, 这表明 Bi 几乎全被抽出(抽出率为 98%), 而少量的 Sr 在质子化过程也被损失了(约 9%). 由 ICP 和 CHN 元素分析结果可估计质子化产物(HSN)的化学式为:



SBN 及 HSN 的扫描电子显微镜结果如图 1 所示, 从图可知, 质子化产物 HSN 的形貌明显不同于其前驱物 SBN. 在 HSN 粒子表面观察到许多裂纹, 这可能是 H^+ 在抽取 SBN 层间的 $(\text{BiO})_n^{n+}$ 层时造成的. SBN 和 HSN 的 XRD 图谱如图 2 所示, 根据 XRD 数据并基于正交结构对称性, SBN 的各衍射线可指标化如图 2(a)所示, 其晶格参数为 $a = 0.5507(4)$ nm, $b = 0.5504(5)$ nm, $c = 2.506501(1)$ nm, 与文献报道的质子化钽酸盐 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ 结果($a = 0.55189(3)$ nm; $b = 0.55154(3)$ nm; $c = 2.511254(9)$ nm) 接近^[18]. 由于 Ta 和 Nb 的原子半径相同(约 1.43×10^{-10} m), 性质也相似, 所以结构相似的 $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ 的质子化产物结构也应相似. 为此, HSN 的 XRD 数据可基于 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ 的质子化产物的结构^[17,20] 指标化成如图 2(b), 其结构为四角对称, 晶格参数为 $a = 0.3885(6)$ nm, $c = 1.1976(7)$ nm. 从 XRD 图谱可见, 与 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ 的质子化产物相比^[17], 本实验的质子化产物 HSN 的结晶性较差, 即 (00 l) 反射很弱, 而 (100)、(110)、(200) 和 (210) 的反射较强, 表明层板与层板间的排列有序性差, 而层板内原子排列较有序.

HSN 被 TMA^+ -插层后产物(室温下取其湿态的泥浆物用于 XRD 表征)的 XRD 衍射结果如图 2(a), 与其前驱物 HSN 相比, 除了一个宽的弥散峰外, 还观察到一些尖锐的衍射线, 这些衍射线源于层板上的 (100), (110), (200) 和 (220) 晶面的反射. 这些结

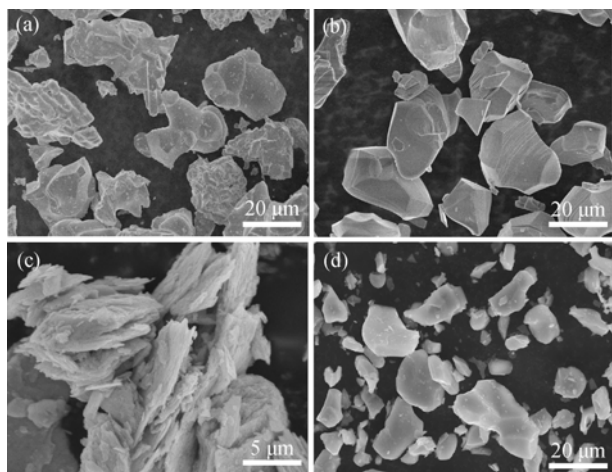


图 1 (a) SBN、(b) HSN、(c) TMA^+ -插层 HSN 和(d) ZSN 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of (a) SBN, (b) HSN, (c) TMA^+ -intercalated HSN, and (d) ZSN

果说明 TMA^+ 插入 HSN 层间后, 层间膨胀太大致使层与层之间的周期性排列被破坏, 而层板上的二维结构仍维持着, 即样品处于剥离状态. 40°C 真空干燥的 TMA^+ -插层 HSN 产物的 SEM 照片也反映了这一点(图 1(c)).

图 2(d) 是含 Zn 衍生物 ZSN 的 XRD 图谱, ZSN 的绝大多数强衍射线可基于 HSN 的结果, 在沿层板排列的方向上改变参数 c 而指标化成如图 2(d)所示. 其结构也是四角对称, 晶胞参数为 $a = 0.3889(1) \text{ nm}$, $c = 1.1863(9) \text{ nm}$. 从 XRD 图谱可知, HSN 层间 H^+ 被 TMA^+ 交换后, 其(100)、(110)、(200)、(210)和(220)反射并没有改变, 表明此过程层板结构并没有被破坏. 当层间的 TMA^+ 进一步被 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ 交换后(即 ZSN), 其基面间距(1.186nm)恢复至 HSN 的值(1.198nm)附近, 但稍有减小. 按照层间阳离子电荷与层板电荷平衡的原则, 当层间是 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ 离子时, 其数目是层间为 H^+ 离子数目的一半, 但 H^+ 离子的半径比 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ 小, 这两者对层间距的影响刚好相反; 更重要的是, 对 HSN 而言, 质子水合后, 造成大量水分存在于层间, 所以总的结果是 HSN 与 ZSN 的层间距相差不大. ICP 成份分析结果表明 ZSN 中的 $\text{Zn}:\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Nb}$ 原子比近似为 1.14:0.04:0.84:2.0, 表明层板电荷足够可被层间 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ 所补偿, 其化学式由 ICP 和 CHN 结果估计为 $\text{Zn}_{1.14}(\text{NH}_3)_{1.05}(\text{BiO})_{0.04}\text{Sr}_{0.84}\text{Nb}_2\text{O}_7$.

图 3 是 SBN、HSN 及 ZSN 的红外光谱, 在样品 ZSN 的红外谱中观察到了源于 NH_3 的峰(3180cm^{-1} 附近)^[21-22]. 586cm^{-1} 附近的峰是源于层板 NbO_6 八面的 $\text{Nb}-\text{O}$ 键的伸缩振动^[23-24], 说明所有样品在离子交换过程中, 其层板结构并没有明显破坏, 同时在

ZSN 样品中并没观察到 TMA^+ 的峰. 3450 和 1640 cm^{-1} 附近的峰是物理吸附水所贡献的^[25-26]. 这些结果与组成分析和结构分析基本一致.

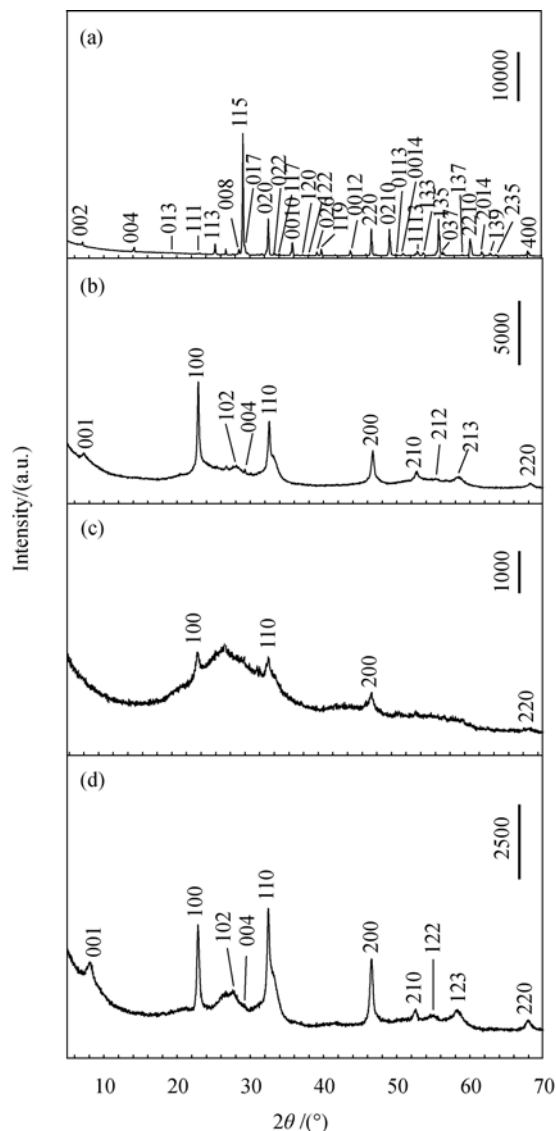


图 2 (a) SBN、(b) HSN、(c) TMA^+ -插层 HSN、(d) ZSN 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of (a) SBN, (b) HSN, (c) TMA^+ -intercalated HSN, and (d) ZSN

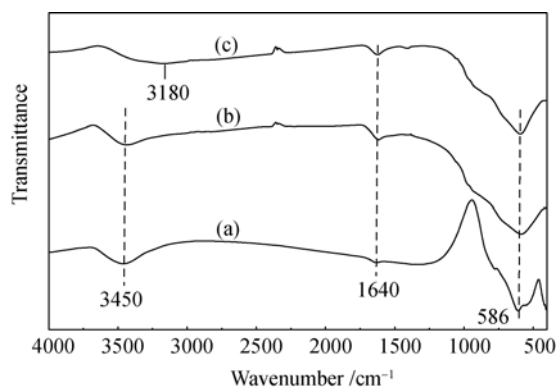


图 3 样品(a)SBN、(b) HSN、(c) ZSN 的红外光谱图
Fig. 3 IR spectra of (a) SBN, (b) HSN, and (c) ZSN

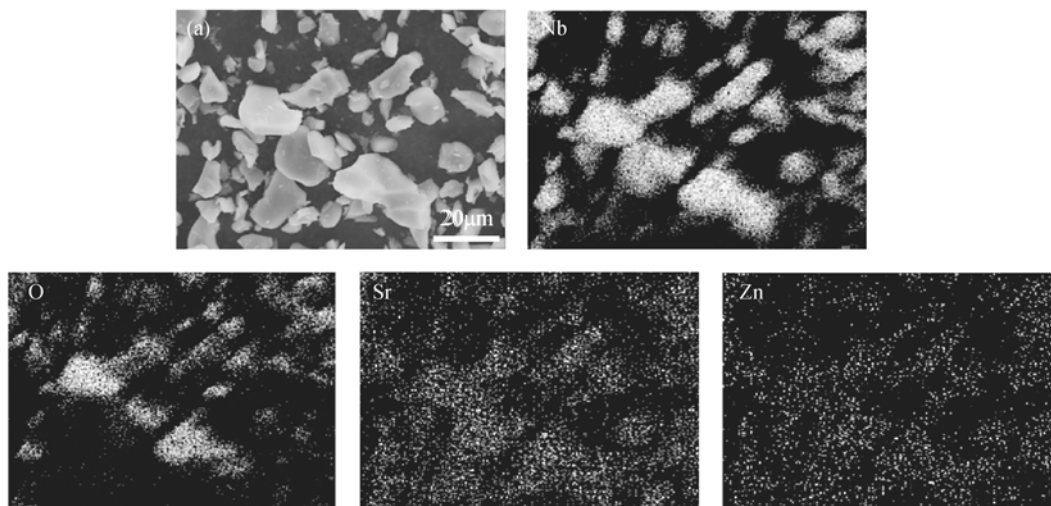


图 4 样品(a) ZSN 的 SEM 照片及它的元素 Nb、O、Sr、Zn 的面扫描结果

Fig. 4 SEM image of (a) ZSN and EDS-mapping scan results of Nb, O, Sr, and Zn

SEM 的结果表明, ZSN 的形貌明显不同于其前驱物 HSN (图 1(b)和(d)). ZSN 粒子的形状没有其它样品那样扁平, 且其表面更光滑. 这表明从 HSN 到 ZSN 的转化不是简单的拓扑插层反应, 而是非常可能经由了 TMA^+ -插层后样品的剥离、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ 加入后的再配列反应, 这步转化机理需要进一步研究. SEM EDS 面扫描 (图 4) 结果表明 ZSN 样品中的 Zn、Sr、Nb 和 O 元素的分布比较均匀. 紫外-可见吸收测量发现 SBN、HSN 和 ZSN 的紫外可见吸收谱也有差异.

由图 5 可见, SBN 和 HSN 的紫外吸收边很接近, 表明层间 $(\text{BiO})_n^{n+}$ 被 H^+ 抽出过程不会改变其吸收边, 而 ZSN 的紫外吸收边明显向高能方向移动. 这说明由 HSN 转化到 ZSN 过程, 其能带结构可能发生了改变, 其变化机理也有待于进一步研究.

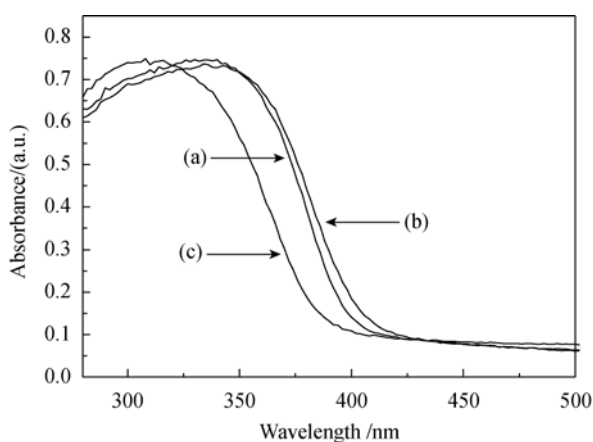


图 5 样品(a) SBN, (b) HSN, (c) ZSN 的紫外-可见吸收谱

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of (a) SBN, (b) HSN and (c) ZSN

3 结论

采用多步离子交换法从层状 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 化合物合成了一种含 Zn 衍生物. XRD、UV-Vis、SEM/EDS 及 ICP 和 CHN 的组份分析表明, 含 Zn 衍生物 ZSN 明显不同于前驱物 SBN 和质子化产物 HSN. 紫外-可见吸收谱表明, 与 SBN 和 HSN 相比, ZSN 的紫外吸收边明显向高能方向移动. 该衍生物在紫外光学器件方面将是一种潜在的耐高温新型光学材料.

参考文献:

- [1] Nuzhnyy D, Kamba S, Kuzel P, *et al.* Dynamics of the phase transitions in Bi-layered ferroelectrics with aurivillius structure, dielectric response in the terahertz spectral range. *Phys.Rev. B: Condens. Matter and Mater.Phys.*, 2006, **74**(13): 134105–1–7.
- [2] Adamczyk M, Ujma Z, Pawe czyk M. Dielectric properties of $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**(16): 5317–5322.
- [3] Debasis D, Tanmay G K, Panchanan P. Studies of dielectric characteristics of $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectrics prepared by chemical precursor decomposition method. *Solid State Sciences*, 2007, **9**(1): 57–64.
- [4] Venkataraman B H, Fujiwara T, Komatsu T. Synthesis and characterization of rare-earth doped $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ phase in lithium borate based nanocrystallized glasses. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(6): 1538–1544.
- [5] Kennedy B J, Hunter B A. Cation disorder in Pb-doped $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(12): 4612–4617.
- [6] Asai T, Camargo E R, Kakihana M, *et al.* A novel aqueous solution route to the low-temperature synthesis of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ by use of water-soluble Bi and Nb complexes. *J. Alloys & Compound*, 2000, **309**(1/2): 113–117.
- [7] 赵九蓬, 强亮生, 张 蕾(ZHAO Jiu-Peng, *et al.*). 有机凝胶法制备 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 铁电薄膜及其电性能研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(1): 144–145.

- [8] Gu H S, Zhang T J, Cao W Q, *et al.* Structure characterization of BiFeO₃-SrBi₂Nb₂O₉ ceramics by mechanical activation. *Mater. Sci. Eng. B*, 2003, **99**(1/2/3): 116–120.
- [9] Ortega N, Bhattacharya P, Katiyar R S. Enhanced ferroelectric properties of multilayer SrBi₂Ta₂O₉/SrBi₂Nb₂O₉ thin films for NVRAM applications. *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, **130**(1/2/3): 36–40.
- [10] Zhang W F, Zhang M S, Yin Z, *et al.* Large third-order optical nonlinearity in SrBi₂Ta₂O₉ thin films by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(4): 902–904.
- [11] Shi F W, Meng X J, Wang G S, *et al.* The third-order optical nonlinearity of Bi_{3.25}La_{0.75}-Ti₃O₁₂ ferroelectric thin film on quartz. *Thin Solid Films*, 2006, **496**(2): 333–335.
- [12] Song R, Guan D Y, Ma L B, *et al.* Exception ally large third-order optical susceptibility in Ag: SrBi₂Nb₂O₉ composite films. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(7): 1537–1540.
- [13] Sugimoto W, Shirata M, Sugahara Y, *et al.* New conversion reaction of an aurivillius phase into the protonated form of the layered perovskite by the selective leaching of the bismuth oxide sheet. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**(25): 11601–11602.
- [14] Kudo M, Tsuzuki S, Katsumata K I, *et al.* Effects of selective leaching of bismuth oxide sheets in triple-layered aurivillius phases on their photocatalytic activities. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**(1/2/3): 12–16.
- [15] Tsunoda Y, Sugimoto W, Sugahara Y. Intercalation behavior of n-alkylamines into a protonated form of a layered perovskite derived from aurivillius phase Bi₂SrTa₂O₉. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(3): 632–635.
- [16] Ida S, Ogata C, Unal U, *et al.* Preparation of a blue luminescent nanosheet derived from layered perovskite Bi₂Sr₂Ta₂O₉. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(30): 8956–8957.
- [17] Shimizu K I, Itoh S, Hatamachi T, *et al.* Pillaring of ruddlesdenpopper perovskite tantalates, H₂ATa₂O₇ (A = Sr or La_{2/3}), with n-alkylamines and oxide nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**(8): 773–779.
- [18] Ismunandar, Kennedy B J, Marsongkohadi G. Structure of ABi₂Nb₂O₉ (A = Sr, Ba): refinement of powder neutron diffraction data. *J. Solid State Chem.*, 1996, **126**(1): 135–141.
- [19] Charles F B, Jr Robert E. Mesmer: The hydrolysis of cations. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1976: 288–294.
- [20] Tsunoda Y, Shirata M, Sugimoto W, *et al.* Preparation and hrem characterization of a protonated form of a layered perovskite tantalate from an aurivillius phase Bi₂SrTa₂O₉ via acid treatment. *Inorg. Chem.*, 2001, **40**(23): 5768–5771.
- [21] Eßmann R. Influence of coordination on N-H...X- hydrogen bonds. part 1. [Zn(NH₃)₄]Br₂ and [Zn(NH₃)₄]I₂. *J. Molecular Struct.*, 1995, **356**(3): 201–206.
- [22] Tschurl M, Boesl U. IR-photodissociation and photodetachment spectroscopy of Cl-(NH₃)_x (IR: x = 1–4, PD: x = 1). *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **456**(4/5/6): 150–155.
- [23] Lu Y J, Lalancette R, Beer R H. Deoxygenation of polynuclear metal oxo anions: synthesis, structure, and reactivity of the condensed polyoxoanion [(C₄H₉)₄N]₄ (NbW₅O₁₈)₂O. *Inorg. Chem.*, 1996, **35**(9): 2524–2529.
- [24] Dussauze E, Kamitsos E I, Fargin E, *et al.* Structural rearrangements and second-order optical response in the space charge layer of thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(39): 14560–14566.
- [25] Machida M, Mitsuyaman T, Ikeue K. Photocatalytic property and electronic structure of triple-layered perovskite tantalates, MCa₂Ta₃O₁₀ (M = Cs, Na, H, and C₆H₁₃NH₃). *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(16): 7801–7806.
- [26] Narendar Y, Messing G L. Synthesis, decomposition and crystallization characteristics of peroxy-citrato-niobium: an aqueous niobium precursor. *Chem. Mater.*, 1997, **9**(2): 580–587.