

Министерство науки и высшего образования российской федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО"
(ННГУ)

На правах рукописи



ШВАРЕВА АЛЁНА ГЕННАДЬЕВНА

Физико – химические свойства дефектных пироксенов состава
 $K(M^{(III-V)}V^{VI})_2O_6$

1.4.1 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой аналитической
и медицинской химии
химического факультета
ННГУ им. Н.И. Лобачевского
Князев Александр Владимирович

Нижний Новгород 2023

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Общая характеристика соединений со структурой минерала пирохлора, их свойств и применения.....	11
1.1. Структурный тип пирохлора.....	11
1.2 Дефектные пирохлоры. Общая характеристика.....	19
1.3. Физические и химические свойства сложных оксидов со структурой дефектного пирохлора. Перспективы их применения....	23
1.3.1 Ионная проводимость.....	23
1.3.2. Фотокаталитическая активность.....	26
Глава 2 Экспериментальная часть.....	28
2.1 Объекты исследований.....	28
2.2 Выбор и классификация используемых реактивов.....	28
2.3 Методика синтеза.....	29
2.4. Методы исследования.....	30
2.4.1 Метод растровой электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализа.....	30
2.4.2 Рентгенография.....	31
2.4.3 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	32
2.4.4 Высокотемпературная рентгенография.....	33
2.4.5 Низкотемпературная рентгенография.....	34
2.4.6 Колебательная спектроскопия.....	35
2.4.7 Калориметрические методы.....	36
2.4.7.1 Адиабатическая вакуумная калориметрия.....	36
2.4.7.2 Полностью автоматизированный высокочувствительный калориметр DSC 204 F1 Phoenix.....	38
Глава 3 Результаты и их обсуждение.....	39
3.1 Структура, морфология и фазовый состав соединений с общей формулой $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ (M^{V} – Nb, Ta, Sb).....	39
3.2 Высоко– и низкотемпературные рентгенографические исследования соединений с общей формулой $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ (M^{V} – Nb, Ta, Sb).....	46
3.3 Термодинамические исследования соединений KNbTeO_6 и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$	54
3.4 Спектроскопические исследования соединений с общей формулой $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ (M^{V} – Nb, Ta, Sb).....	59
3.4.1 Высокотемпературные спектроскопические исследования.....	65
3.4.2 Спектроскопические исследования при высоком давлении.....	68
3.5. Выводы по Главе 3.....	83
Глава 4 Прикладные исследования соединений со структурой пирохлора. Медицинский аспект.....	89

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	95
СПИСОК РАБОТ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	97
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	99
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	110
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Твердотельные материалы со специфическими свойствами или их комбинацией составляют основу большинства групп функциональных материалов, используемых в различных отраслях промышленности.

Одним из перспективных классов многофункциональных неорганических материалов являются сложные оксиды со структурой минерала пирохлора. Данные сложные оксиды отличаются разнообразным составом благодаря значительной емкости к различным изоморфным включениям. Это обстоятельство позволяет в широких пределах варьировать их состав, а, следовательно, и свойства.

Соединения со структурой пирохлора демонстрируют широкий спектр физически – полезных свойств, востребованных при создании функциональных материалов: высокая ионная проводимость, сверхпроводимость, мультиферроидные, сегнетоэлектрические и магнитные свойства. Материалы со структурой пирохлора представляют интерес для использования в устройствах электронной техники, в твердооксидных ионных топливных элементах, в фотокатализе, при хранении ядерных отходов и во многих других сферах [1– 8].

Общая формула соединений со структурой минерала пирохлора может быть записана как $A_2B_2O_7$ (A_2MBO_6O'), соединения кристаллизуются в кубической сингонии. Структура пирохлора включает три типа атомов, расположенных в четырех кристаллографически неэквивалентных позициях. Неэквивалентные атомы кислорода O' и O образуют две разные подрешетки – A_2O' и M/BO_6 .

К настоящему моменту подробно исследованы особенности структуры α – пирохлоров с общими формулами $A_2^{III}M^{IV}B^{IV}O_7$ и $A_2^{II}M^VB^VO_7$ и β – пирохлоров состава $A^IM^VB^{VI}O_6$, $A^IM^{III}_{1/3}B^{VI}_{5/3}O_6$ и $A^IM^{IV}_{1/2}B^{VI}_{3/2}O_6$, которые являются основой для создания функциональных материалов [9– 18].

Основное внимание исследований уделено α – пирохлорам, в то время как информация о β – пирохлорах остается неполной и разрозненной.

Один из основных вопросов, касающихся исследований β – пирохлоров, связан с природой и распределением катионов М и В в каркасе структуры β –пирохлоров, так как большинство полезных свойств, которые демонстрируют представители данного класса соединений, обусловлены как локальным распределением атомов типа М и В в структуре пирохлора, так и процессами разупорядочения/упорядочения данных типов атомов.

Также особое значение для создания функциональных материалов на основе пирохлоров имеет исследование изменения свойств данных соединений при воздействии внешних условий – температуры и давления.

Исследование температурных зависимостей термодинамических функций, таких, например, как энтальпия образования, необходимы для моделирования свойств данных материалов в широком температурном диапазоне и могут стать отправной точкой создания функциональных материалов с прогнозируемыми и управляемыми свойствами.

Структура пирохлора представляет собой интересный пример высокосимметричной и сложной структуры. Структурная и химическая сложность, которая может возникнуть в простой решетке пирохлора, дает возможность наблюдать интересные свойства, позволяющие исследовать взаимосвязь между структурой и свойствами материалов и оптимизировать их для конкретного применения.

Таким образом, систематическое изучение взаимосвязи между природой атомов, структурой и свойствами соединений класса β – пирохлоров, а так же исследование термодинамических и теплофизических характеристик соединений представляется весьма актуальной задачей.

Цель работы

Целью диссертационной работы является комплексное физико – химическое исследование пирохлоров состава $KM^{IV}_{1/2}W_{3/2}O_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $KM^{III}_{1/3}W_{5/3}O_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), KM^VTeO_6 (M^V – Nb, Ta, Sb) в условиях

высоких температур и давлений с целью определения тонких структурных изменений, установление зависимости между составом, структурой и свойствами данных соединений.

В соответствии с поставленной целью нами решались следующие задачи:

1. Получение сложных оксидов со структурой дефектного пироклора состава $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{IV}} - \text{Ge, Ti, Sn}$), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Fe, Cr}$), $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} - \text{Nb, Ta, Sb}$);

2. Определение элементного состава и морфологии полученных соединений методом электронной растровой микроскопии с использованием рентгеновского микроанализа.

3. Изучение кристаллической структуры и фазовых переходов методом колебательной спектроскопии в интервале температур 993 – 1223 К и в интервале давлений 0.1 – 9.2 ГПа;

4. Исследование термической устойчивости и фазовых переходов методами высокотемпературной и низкотемпературной рентгенографии в интервале температур 173 – 773К;

5. Измерение температурной зависимости изобарной теплоёмкости в интервале температур 5– 638 К, выявление возможных фазовых переходов во всем изученном диапазоне температур;

6. Расчет стандартных термодинамических функций: теплоемкости $[C_p^\circ(T)]$, энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, энтропии $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ и функции Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ при $T \rightarrow 0$ до 630К и стандартных энтропий образования веществ при $T = 298.15\text{K}$.

7. Установление закономерностей влияния природы и распределения атомов в структуре дефектного пироклора. Установление взаимосвязи «природа атома – состав – распределение – структура – свойства» с целью создания материалов с прогнозируемыми и управляемыми свойствами.

8. Прикладные исследования соединений со структурой пирохлора. Медицинский аспект.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые методом адиабатической вакуумной калориметрии и методами дифференциальной сканирующей калориметрии для соединений KNbTeO_6 и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ была измерена зависимость теплоемкости от температуры в интервале 5 – 638 К. Определены стандартные термодинамические функции, а также стандартные энтропии образования соединений KNbTeO_6 и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ при $T = 298.15\text{K}$. Для соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ обнаружен фазовый переход в интервале температур 310 – 500 К, связанный с изменением позиционной упорядоченности катионов Fe/W в каркасе структуры.

2. Для соединений KNbTeO_6 , $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ впервые проведены температурные рентгенографические исследования методом низко- и высокотемпературной рентгенографии в интервале температур 173 – 773К, получены температурные зависимости параметров элементарной ячейки и определены коэффициенты теплового расширения.

3. На основании данных дифференциальной сканирующей калориметрии впервые для соединения KNbTeO_6 были проведены спектроскопические исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния в интервале температур 993 – 1223К. Изучены фазовые переходы.

4. Впервые методом спектроскопии комбинационного рассеяния изучено поведение систем $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ и KNbTeO_6 в условиях высоких давлений (в интервале давлений 0.1 – 9.2 ГПа). Определены характеристики соединений в процессе декомпрессии.

5. Впервые были проведены исследования применения соединения со структурой пирохлора в качестве компонента активной субстанции противомикробного лекарственного препарата для нужд ветеринарии.

Практическая ценность выполненной работы

Работа представляет комплексное изучение соединений со структурой минерала пироклора состава $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ (M^{V} – Nb, Ta, Sb), которые обладают широким спектром полезных свойств для создания новых функциональных материалов. Полученные в ходе проведенного диссертационного исследования результаты о химической и термической стабильности соединений со структурой минерала пироклора являются основой при создании новых материалов с заданными свойствами. Сформулированы основные закономерности взаимосвязи «состав– структура– свойства». Сведения о физико– химических и термодинамических характеристиках также могут быть использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием данных соединений и включены в соответствующие базы данных и справочные издания по неорганической химии и химической термодинамике.

На защиту выносятся:

1. Условия образования и сведения о методах получения соединений со структурой минерала пироклора состава $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ (M^{V} – Nb, Ta, Sb);
2. Изучение кристаллической структуры и фазовых переходов методом колебательной спектроскопии в интервале температур 993 – 1223 К и в интервале давлений 0.1 – 9.2 ГПа;
4. Результаты экспериментального исследования термической устойчивости и фазовых переходов методами высокотемпературной и низкотемпературной рентгенографии в интервале температур 173 – 773К;
5. Результаты экспериментального исследования температурной зависимости изобарной теплоёмкости в интервале температур 5– 638 К, выявление возможных фазовых переходов во всем изученном диапазоне температур;

6. Результаты расчета стандартных термодинамических функций: теплоемкости $[C_p^\circ(T)]$, энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, энтропии $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ и функции Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ при $T \rightarrow 0$ до 630K и стандартных энтропий образования веществ при $T = 298.15\text{K}$.

7. Результаты исследования применения соединений со структурой пирохлора в качестве компонента активной субстанции противомикробного лекарственного препарата для нужд ветеринарии.

Личный вклад автора

Личный вклад соискателя заключается в его непосредственном участии во всех этапах исследования: сборе и критическом анализе теоретического материала, постановке задач исследования, определения способов их реализации, проведении основного объема описанных в работе экспериментальных исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов, апробации результатов исследования на международных и всероссийских конференциях, написания публикаций.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях и семинарах: XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC – 2016) (Санкт– Петербург, 2016), XIX всероссийская конференция молодых ученых– химиков (Нижний Новгород, 2016), XX Всероссийская конференция молодых ученых– химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2017), XXI Всероссийская конференция молодых учёных– химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2018), XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100– летию академика Г.Г. Девятых (Нижний Новгород, 2018), XXI Всероссийская школа– конференция «Актуальные проблемы неорганической химии синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов» (Москва, 2022), VI Международная научно– практическая конференция «Современные синтетические

методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2022) (Екатеринбург, 2022).

По теме диссертации опубликованы 2 статьи в журналах, «Journal of Chemical Thermodynamics», «Journal of Raman Spectroscopy», тезисы 7 докладов на всероссийских и международных конференциях и 1 патент, 1 статья принята в печать в журнал «Журнал физической химии».

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 118 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка работ по результатам диссертационного исследования, списка цитируемой литературы, включающего 101 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 43 рисунка и 22 таблицы, 4 приложения.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. проф. А.В. Князеву, доценту кафедры аналитической и медицинской химии, к.х.н. Е.Н. Буланову, а также аспирантам кафедры химии твердого тела химического факультета за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Работа выполнена в сотрудничестве с Федеральным университетом Пара (Белен, Бразилия).

Глава 1. Общая характеристика соединений со структурой минерала пироклора, их свойств и применения

1.1. Структурный тип пироклора

Среди тройных оксидов металлов соединения общей формулой $A_2B_2O_7$ (А и В — металлы) представляют семейство фаз, изоструктурных минералу пироклору $(NaCa)(NbTa)O_6F/(OH)$. Эти соединения, которых насчитывается около 150, имеют преимущественно кубическую и ионную природу, поддаются широкому спектру химических замещений в положениях А, В и О при условии соблюдения критериев ионного радиуса и зарядовой нейтральности. Соединения $A_2B_2O_7$ проявляют множество интересных физических свойств. Это связано с тем, что элемент В может быть переходным металлом с переменной степенью окисления, а элемент А может быть редкоземельным элементом (Ln) [19].

Periodic table of chemical elements showing atomic numbers, symbols, and names. The table is color-coded by groups: 1A (pink), 2A (light blue), 3-10 (light green), 11-18 (light yellow), and lanthanides/actinides (light purple).

Period	1A	2A	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1.00794	He 4.002602																
2	Li 6.941	Be 9.012182											B 10.811	C 12.0107	N 14.0067	O 15.9994	F 18.9984032	Ne 20.1797
3	Na 22.98976928	Mg 24.304											Al 26.9815385	Si 28.0855	P 30.9737615	S 32.06	Cl 35.453	Ar 39.948
4	K 39.0983	Ca 40.078	Sc 44.955912	Ti 47.867	V 50.9415	Cr 51.9961	Mn 54.938045	Fe 55.845	Co 58.933194	Ni 58.6934	Cu 63.546	Zn 65.408	Ga 69.723	Ge 72.64	As 74.9216	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.798
5	Rb 85.4678	Sr 87.62	Y 88.90585	Zr 91.224	Nb 92.90638	Mo 95.94	Tc 98	Ru 101.07	Rh 102.9055	Pd 106.42	Ag 107.8682	Cd 112.411	In 114.818	Sn 118.71	Sb 121.757	Te 127.6	I 126.90447	Xe 131.29
6	Cs 132.90545	Ba 137.327	La 138.90471	Hf 178.49	Ta 180.9479	W 183.84	Re 186.207	Os 190.23	Ir 192.222	Pt 195.084	Au 196.966569	Hg 200.59	Tl 204.3833	Pb 207.2	Bi 208.980388	Po 209	At 210	Rn 222
7	Fr 223	Ra 226	Ac 227	Rf 261	Db 262	Sg 266	Bh 264	Hs 277	Mt 268	Ds 281	Rg 272	Uub 285	Uut 284	Uuq 289	Uup 291	Uuh 292	Uus 294	

lanthanides (rare earth metals)

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
La 138.9055	Ce 140.12	Pr 140.90768	Nd 144.24	Pm 145	Sm 150.36	Eu 151.964	Gd 157.25	Tb 158.92534	Dy 162.5	Ho 164.93032	Er 167.259	Tm 168.93421	Yb 173.04

actinides

88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107
Ac 227	Th 232.0377	Pa 231.03688	U 238.02891	Np 237	Pu 239	Am 243	Cm 247	Bk 247	Cf 251	Es 252	Fm 257	Md 258	No 259	Lr 262					

Рисунок 1 – Спектр химических элементов, которые входят в структуру пироклора

Общая формула соединений со структурой минерала пирохлора может быть записана как $A_2B_2O_6O'(A_2MBO_6O')$. Элементарная ячейка состоит из восьми формульных единиц ($Z = 8$). Структура пирохлора включает три типа атомов, расположенных в четырех кристаллографически неэквивалентных позициях. Неэквивалентные атомы кислорода O' и O образуют две разные подрешетки – A_2O' и M/BO_6 . Подрешетка A_2O' имеет структуру антикристобалита, координационное число (КЧ) для атомов O' равно 4, для атомов A КЧ = 2. Подрешетка M/BO_6 комбинируется из октаэдров M/BO_6 , соединенных вершинами, и образующих обширные пустоты. Она является достаточно жесткой, в то время как подрешетка A_2O' менее прочная и в ней легко образуются вакансии атомов A и O' .

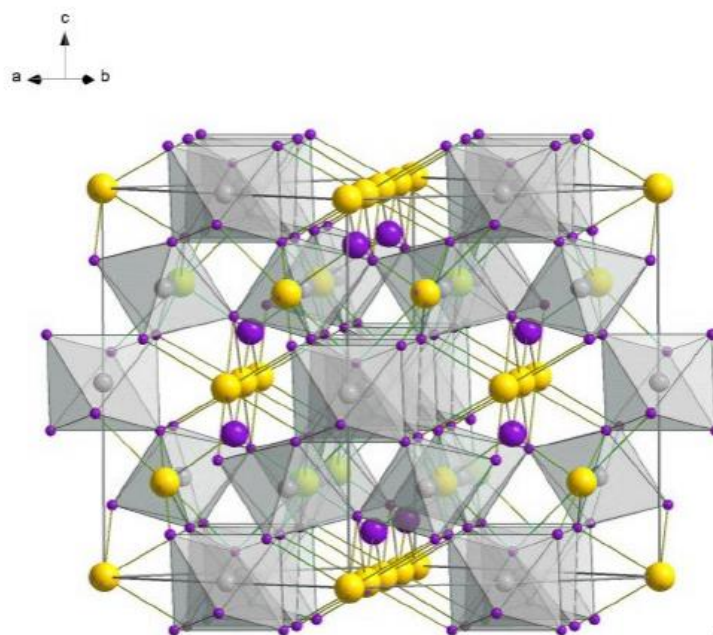


Рисунок 2 – Структура пирохлора (атом A – желтый цвет, атом M/B – серый цвет, атом O – фиолетовый цвет).

Идеальная структура предполагает расположение всех атомов в центрах своих высокосимметричных позиций, как этого требует пространственная группа $Fd - 3m$ (Таблица 1): атом M/B находится в позиции 16c (0;0;0), атом A – в позиции 16d (0.5;0.5;0.5), атом O – в позиции 48f (0.125; 0.125; x), атом O' – в позиции 8b (0,125; 0,125; 0,125).

Таблица 1. Кристаллографические позиции атомов в структуре пирохлора (пространственная группа $Fd - 3m$)

Атом	Позиция	X	y	z	Координационное число
A	16d	0,5	0,5	0,5	8
B	16 c	0	0	0	6
O	48f	X	0,125	0,125	4
O'	8a	0,125	0,125	0,125	4
Вакансия	8b	0,375	0,375	0,375	4

В структуре пирохлора существует два различных положения кислорода: 6 атомов кислорода O, окруженные двумя A– и двумя M/B– катионами, занимают позицию 48f, в то время как седьмой атом кислорода O', координированный четырьмя A– катионами, занимает позицию 8a. Оставшаяся незанятой позиция 8b окружена M/B– катионами.

Катион A в положении 16c имеет координационное число 8 и окружен 8 атомами кислорода (шесть атомов кислорода 48f и два атома кислорода 8a). Геометрия катиона A зависит от параметра x кислорода 48f и варьируется от кубической ($x = 0,375$, рисунок 3а) до искаженного шестиугольника с двумя «осевыми» позициями, занятыми двумя особыми (8a) позициями кислорода ($x = 0,4375$, рисунок 3б). Искаженный шестиугольник иногда описывается как координация 6+2. Катион M/B в положении 16d окружен шестью атомами кислорода 48f, а его геометрия варьируется от тригональной антипризмы (рисунок 3в) до идеального октаэдра (рисунок 3г). Позиция кислорода 8a (рисунок 3д) окружена тетраэдром из четырех катионов A, а позиции кислорода 48f окружены двумя катионами A и двумя катионами B (рисунок 3е). Вакансия (8b) окружена тетраэдром катионов B [20– 22].

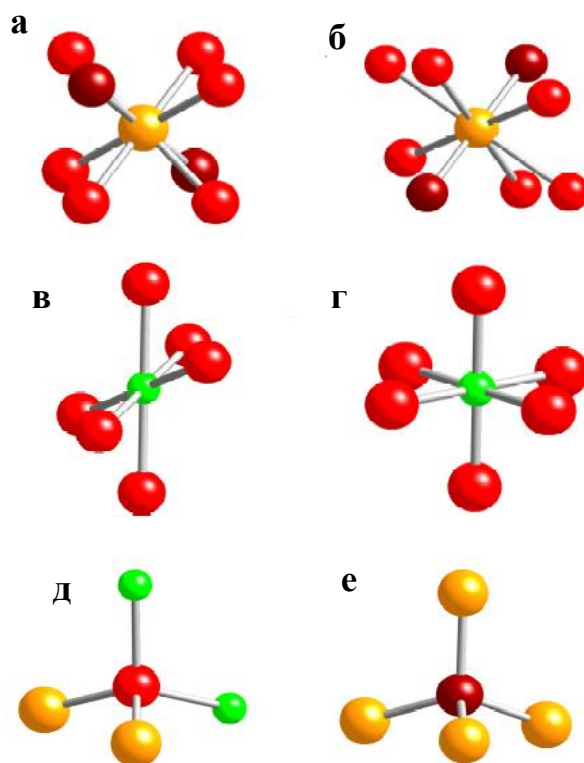


Рисунок 3 – Координационные окружения атомов в структуре пирохлора (катион А – оранжевый цвет; катион В – зеленый цвет; О – ярко – красный цвет; О' – темно – красный цвет).

Есть много способов описать структуру пирохлора. В следующих разделах обсуждаются три различных взгляда, основанные на дефектной структуре флюорита, взаимопроникающих сетках MBO_6 и $\text{A}_2\text{O}'$ и взаимопроникающих сетках тетраэдрических $\text{M/B}_4\Box$ и $\text{A}_4\text{O}'$.

Описание на основе дефектной структуры флюорита [23, 24]:

В этом описании катионы А и В в пирохлоре $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{A}_2\text{MBO}_6\text{O}'$) образуют гранецентрированную кубическую матрицу, тетраэдрические пустоты которой заняты анионами. Катионы А и М/В упорядочены в чередующемся направлении $[110]$ в каждой другой плоскости (001) и в чередующемся направлении в другой плоскости (001), как показано на рисунке 4 (а).

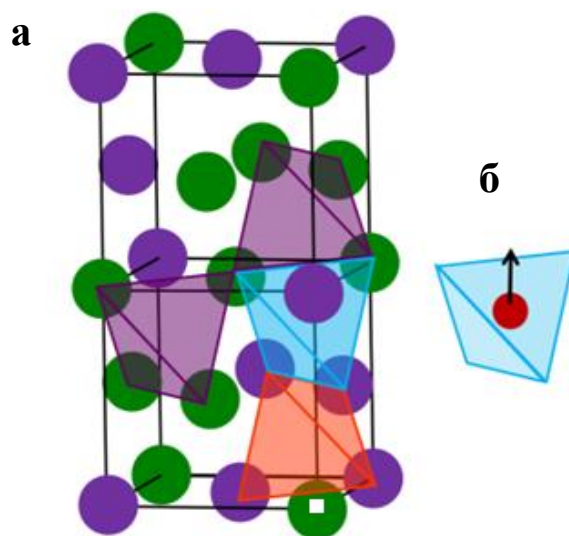


Рисунок 4 – (а) – структура пирохлора, полученная из структуры флюорита (фиолетовые, синие и оранжевые тетраэдры представляют положения аниона 8a, 48f и 8b соответственно); (б) – смещение аниона 48f в сторону вакантного места 8a для уменьшения электростатического отталкивания между четырьмя катионами М/В.

Это упорядочение приводит к трем видам тетраэдрических междоузлий для анионов: позиция 48f, координируемая двумя катионами А и двумя катионами М/В, позиция 8a, координируемая четырьмя катионами М/В, и позиция 8b, координируемая четырьмя катионами А (рисунок 5(а)).

Анионы кислорода занимают только позиции 48f и 8b, а позиции 8a остаются вакантными. Чтобы уменьшить электростатическое отталкивание между четырьмя окружающими катионами М/В, анионы 48f смещаются из центра своего тетраэдра (рисунок 5 (б)). 48f– анионы смещаются из исходного положения, $x=0,375$, в положение $x=0,3125$, где катионы В будут находиться в идеальных октаэдрах с общими углами вдоль направления [110].

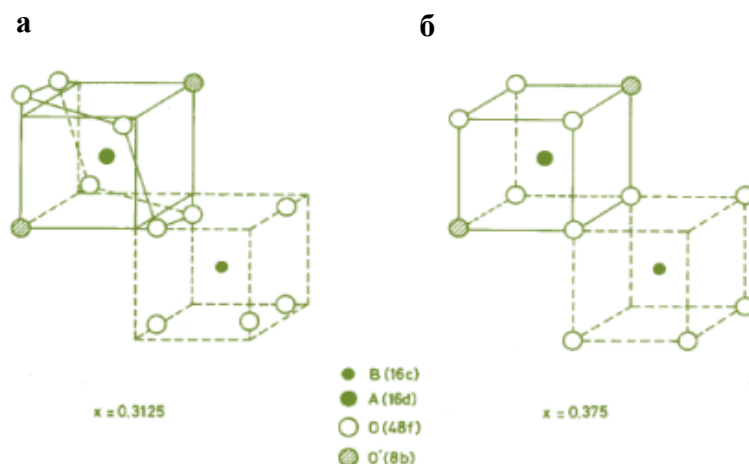


Рисунок 5 – Изменение формы координационного полиэдра ионов А и В с кислородным параметром 48f x в структуре A_2MBO_6O' .

Это описание подходит, когда значение x близко к 0,375, что обычно имеет место для оксидов пирохлора с большими катионами В. Модель также объясняет связь между пирохлором и дефектной структурой флюорита. Тесная связь между двумя структурами очевидна, так как переход пирохлора в дефектный флюорит наблюдается в A_2MBO_6O' с большими катионами В.

Описание на основе взаимопроникающих сетей M/BO_6 и A_2O' [25]:

В оксидах пирохлора каждый катион М/В окружен шестью анионами кислорода, образуя октаэдр. Эти октаэдры имеют общие углы друг с другом, образуя тетраэдрические группы, как показано на рисунке 4. Каждый катион А окружен восемью анионами кислорода, включая шесть анионов О и два аниона О'.

Однако расстояние А– О' всегда намного меньше, чем расстояние А– О. Как следствие, взаимодействием А– О можно пренебречь, и структура описывается как взаимопроникающая сеть октаэдров M/BO_6 и цепочек A_2O' . Сетка A_2O' идентична сетке, наблюдаемой в антикристаллите Cu_2O' , где катионы А находятся в линейной координации. Две зигзагообразные цепи, образованные связью А– О', пересекаются в точке О'. Таким образом, каждый

О' в цепочке координируется четырьмя катионами А в тетраэдрическом расположении с углом А– О'– А $109^{\circ}28'$. Расстояние А– О' получается из параметров элементарной ячейки и не зависит от каких– либо позиционных параметров (рисунок 6).

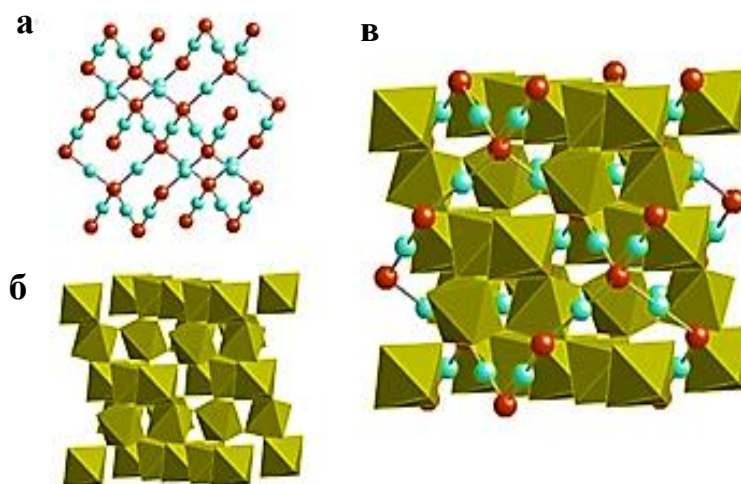


Рисунок 6 – (а) цепочка A_2O' , (б) октаэдрическая сетка M/BO_6 , (в) структура пироклора.

Катионы В в сетке M/BO_6 имеют искаженную октаэдрическую координацию, тогда как анионы О имеют линейную координацию. Октаэдры становятся более правильными, когда x приближается к 0,3125. Отклонение от этого значения определяет искажение октаэдрической сетки. Между сетями нет значительного взаимодействия, поскольку кратчайшее междоузельное расстояние, А– О, по– прежнему намного длиннее, чем любое внутрисетевое разделение.

Данное описание подходит для большинства соединений пироклора и подтверждает существование дефектного пироклора $\square AMBO_6 \square$ и A_2MBO_7 – $x \square$, где сеть M/BO_6 образует «основу» структуры. Однако в нем не учитывается важность ионов А и О'.

Описание на основе структуры антикристаллита [25]:

Катионы М/В в пирохлоре связаны друг с другом через кислород по тетраэдрической схеме с вакантным пространством в центре (рисунок 7 (а)). Каждый катион В координируется 6 атомами кислорода, образуя октаэдрическую структуру. Тетраэдры B_4 имеют общую вершину, образуя сеть $B_{4/2}O_6$, как это наблюдается в кристаллите SiO_2 с пространственной группой Fdm. Эта сеть взаимопроникает в антикристаллитоподобную цепь A_2O' . Каждый катион А координируется четырьмя атомами кислорода, образующими тетраэдр, каждый из которых имеет общие вершины, образующие трехмерную сеть. Взаимопроникновение этих двух сетей приводит к структуре пирохлора. Искажение октаэдра M/BO_6 зависит от структурного параметра x .

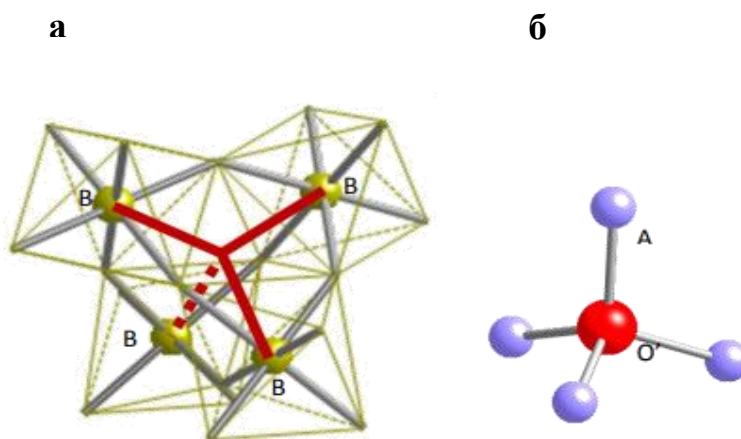


Рисунок 7 – Расположение катионов В в сетке $B_{4/2}O_6$ (а) и катионов А в сетке A_2O' (б) структуры пирохлора.

Правильный октаэдр формируется при $x=0,3125$, а сжатие и расширение по направлению к оси третьего порядка происходят при $x > 0,3125$ и $x < 0,3125$ соответственно. Это описание придает большое значение параметру x , поскольку он определяет координацию двух катионов. Кроме того, в модели большее значение имеет анион O' в позициях 8b, который подвергается sp^3 – гибридизации и, следовательно, координируется четырьмя

атомами А в тетраэдре. Поскольку структура тесно связана с кристобалитом SiO_2 , отклонения от общей кубической симметрии могут быть аналогичны полиморфным модификациям SiO_2 . Когда катионы А имеют d_{10} , которые часто образуют sp^3 -гибридизацию, связи А–О' становятся сильнее, а расстояние А–О увеличивается, что дает более низкое значение x (приближающееся к 0,3125). Если прочность связи А–О' еще выше, правильные октаэдры могут искривляться в другом направлении (расширение по оси 3-го порядка). Это искажение еще больше уменьшит значение x до значения менее 0,3125, значения для правильного октаэдра. Основным недостатком этой модели является то, что она не поддерживает образование дефектных пироксенов.

1.2 Дефектные пироксены. Общая характеристика

Взаимосвязь между стабильностью пироксена и составом широко описана в литературе [26– 34]. Установлено, что каждый возможный состав пироксена определяется ионными радиусами и зарядом ионов, образующих решетку. Отношение $r_A/r_{M/V}$ должно удовлетворять определенным требованиям, ниже которых будет образовываться нестехиометрическая флюоритовая фаза. Если соотношение r_A/r_V приводит к большому несоответствию, то ожидается, что система подвергнется полному беспорядку с катионом, приспособляющимся к потере стехиометрии.

Как было отмечено в начале главы, при наличии вакансий образуются дефектные фазы, такие как AM/BO_6 . Проведенные исследования [35– 45] показали, что в дефектных фазах дефекты решетки возникают в положении $16d$ и $8b$.

В нестехиометрических соединениях беспорядок и структурная энергия, а также энтропия повышены по сравнению со стехиометрической фазой (также идентифицированной в ходе работы как α -фазы), что может приводить к интересным катионным перегруппировкам и непредсказуемым свойствам. Структура по-прежнему легко описывается в терминах

октаэдрических сетей с общими углами, образованных звеньями M/VO_6 , как и в стехиометрических соединениях. В соединениях, в которых позиция 16d частично занята или свободна, тесно координированные анионы O' отсутствуют, поэтому катионы А окружены только сморщенным кольцом анионов $6O$. В таких случаях каркас, построенный из атомов В и О, остается неповрежденным и несет избыточный отрицательный заряд, который компенсируется катионами А с более низкой валентностью [46– 49].

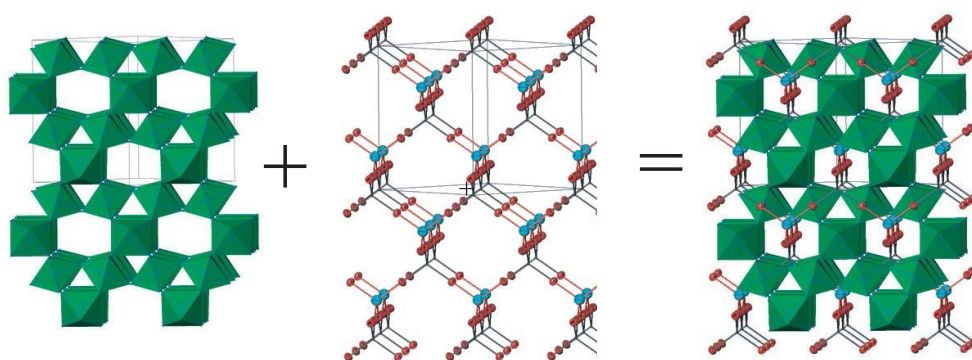


Рисунок 8 – Взаимопроникающие подрешетки M/VO_6 (слева) и подрешетка A_2O' (в центре) приводят к структуре пирохлора A_2M/VO_6O' (справа), где красные сферы представляют атомы кислорода, а синие сферы — катионы А. Подрешетка M/VO_6 состоит из октаэдров M/VO_6 с общими вершинами.

Чем меньше ионный радиус элемента, тем слабее связь со структурой и тем больше могут быть смещения. Смещению катиона в сторону положения 8b или 32e способствует степень свободы, которую атом имеет в отношении четырех пустых полостей (вдоль направлений $[111]$), образованных каркасом, где четыре большие полости между положениями 8b и 16d могут размещать катионы и/или анионы.

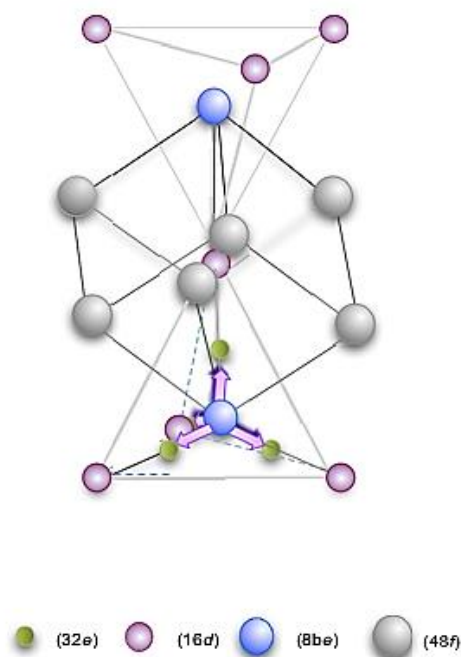


Рисунок 9 – Координация катионов и анионов в пирохлорах. Возможные смещения катионов А из позиций 8b в соседние позиции 32e показаны фиолетовыми стрелками. Серые сферы – кислород.

Под влиянием заряда, поляризуемости и размера любой из трех возможных участков может быть полностью или частично занят.

На рисунке 9 пурпурными стрелками показано гипотетическое смещение катиона А из положения 8b в сторону пустого положения 32e, когда атомы кислорода О' (показаны серыми сферами) отсутствуют, а позиция 16d свободна.

Есть различные типы состава дефектной структуры пирохлоров. Эти типы различаются степенями окисления атомов А и В в структуре. Возможные варианты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Типы соединений со структурой дефектного пирохлора.

Общая формула	Пример соединения	Сингония	Пространственная группа
$A^I B^V W O_6$	$KNbWO_6$	Кубическая	Fd3m
$A^{II}_{1/2} B^V W O_6$	$Ca_{1/2}NbWO_6$	Кубическая	Fd3m

$A^I B^{IV}_{1/2} W_{3/2} O_6$	$KTi_{1/2} W_{3/2} O_6$	Кубическая	Fd3m
$A^I B^{III}_{1/3} W_{5/3} O_6$	$KFe_{1/3} W_{5/3} O_6$	Кубическая	Fd3m
$A^I B^{II}_{1/4} W_{3/4} O_6$	$KMg_{1/4} W_{3/4} O_6$	Кубическая	Fd3m
$A^I B^V TeO_6$	$KNbTeO_6$	Кубическая	Fd3m
$A^I B^{IV}_{1/2} Te_{3/2} O_6$	$KTi_{1/2} Te_{3/2} O_6$	Кубическая	Fd3m
$A^I B^{III}_{1/3} Te_{5/3} O_6$	$KFe_{1/3} Te_{5/3} O_6$	Кубическая	Fd3m
$A^I B^{II}_{1/4} Te_{3/4} O_6$	$KMg_{1/4} Te_{3/4} O_6$	Кубическая	Fd3m

Размещение в позиции М/В структуры $AMBO_6$ одновременно катионов в степенях окисления 5+ и 6+ со схожими ионными радиусами и электроотрицательностями является одним из самых стабильных сочетаний и приводит к формированию большого числа соединений со структурой дефектного β -пирохлора $AMBO_6$. Данные соединения кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой Fd-3m.

К ним относятся хорошо изученные соединения $A^I M^V WO_6$ ($A^I = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M^V = Nb, Ta, Sb$), где шестивалентный катион представлен ионом W^{6+} ($r=0.6 \text{ \AA}$), который способен к формированию устойчивого октаэдрического окружения.

Стоит отметить, что на границы устойчивости структурного типа оказывают влияние не только катионы в положении М/В, но и катионы в положении А. Так, твердофазным методом синтеза в основном получены структуры дефектного пирохлора для K, Rb и Cs- содержащих соединений, а

практически все структуры, содержащие Li и Na, а также многие K-содержащие, получены методом гидротермального синтеза. Кроме того, в большинстве случаев аналоги структуры дефектного пирохлора, содержащие Li и Na, не формируются.

1.3. Физические и химические свойства сложных оксидов со структурой дефектного пирохлора. Перспективы их применения.

Как уже говорилось ранее, конструкция пирохлора способна вместить в себя огромное разнообразие элементов. Обзор семейства пирохлора, описывающий богатство материалов, принимающих эту структуру и их свойства, был опубликована в работе [50], дальнейшая работа многих исследователей во всем мире расширила спектр известных материалов [51 – 54].

В последнее время особое внимание в химии пирохлора уделяется фотокаталитическим, ферроэлектрическим, магнитным и электронным свойствам, а также ионной проводимости членов этого семейства, которые содержат переходные элементы на B– участке, в первую очередь из– за их потенциального применения.

1.3.1 Ионная проводимость

Твердые электролиты, ионные проводники или суперионники представляют собой твердофазные (кристаллические, поликристаллические или аморфные – стеклообразные) материалы, в которых ионы одной из подрешеток обладают достаточно большой подвижностью, что обуславливает величины проводимости, сравнимые с характеристиками сильных жидких электролитов.

Систематические исследования твёрдых оксидных электролитов начались в Германии в начале 50– х годов, а с конца 50– х развернулись в СССР, США и Канаде. Материалы с высокой ионной проводимостью могут быть использованы для разнообразных электрохимических приложений, в частности высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, мембран для выделения кислорода и газовых сенсоров.

Результаты исследований ученых ведущих мировых научных центров [55– 64] показали, что эффективность преобразования энергии в топливных элементах на основе твердых оксидных проводников с ионной проводимостью значительно выше, чем у существующих ныне средств производства электроэнергии.

Твердоэлектролитные сенсоры газовых сред обладают уникальными свойствами по точности, нижнему пределу чувствительности определения некоторых газовых компонентов и стабильности работы. В Европе и США, где требования к чистоте выхлопных газов очень строги, подобные датчики выпускаются миллионами. Мембраны на основе сложных оксидов используются для создания так называемых твердоэлектролитных кислородных насосов. Они представляют собой устройства, с помощью которых можно получать чистый кислород, электрохимически откачивая его из воздуха. Кислородные насосы позволяют очищать газы и газовые смеси от O_2 , а так же создавать газовые смеси с требуемым содержанием кислорода. Подобные устройства находят свое применение в обеспечении аналитического оборудования чистейшим кислородом и в медицинской практике, в которой используется и чистый кислород, и воздух с пониженным содержанием кислорода, так называемая «гипоксическая смесь или горный воздух».

Наиболее известный и широко используемый на практике твердый электролит – стабилизированный оксид циркония ZrO_2 , содержащий 9 мольных процентов оксида иттрия (Y_2O_3), со структурой флюорита.

На рисунке 10 представлена схема работы твердотельной оксидной топливной ячейки. Твердый электролит обеспечивает герметичный переход газа от одного электрода к другому, в то время как жидкие электролиты расположены в пористой подложке. Носителем заряда в топливных элементах данного типа является ион кислорода (O^{2-}). На катоде происходит разделение молекул кислорода из воздуха на ион кислорода и четыре электрона. Ионы кислорода проходят по электролиту и объединяются с

водородом, при этом образуется четыре свободных электрона. Электроны направляются по внешней электрической цепи, при этом генерируется электрический ток и побочное тепло.

Однако существуют некоторые проблемы, связанные с использованием материала оксида иттрия– стабилизированного диоксидом циркония в качестве твёрдого электролита, основная заключается в повышенных температурах, требуемых для высокой оксидной проводимости, 1173– 1273 К. Рабочая температура может быть снижена с использованием альтернативных материалов с более высокой ионной проводимостью

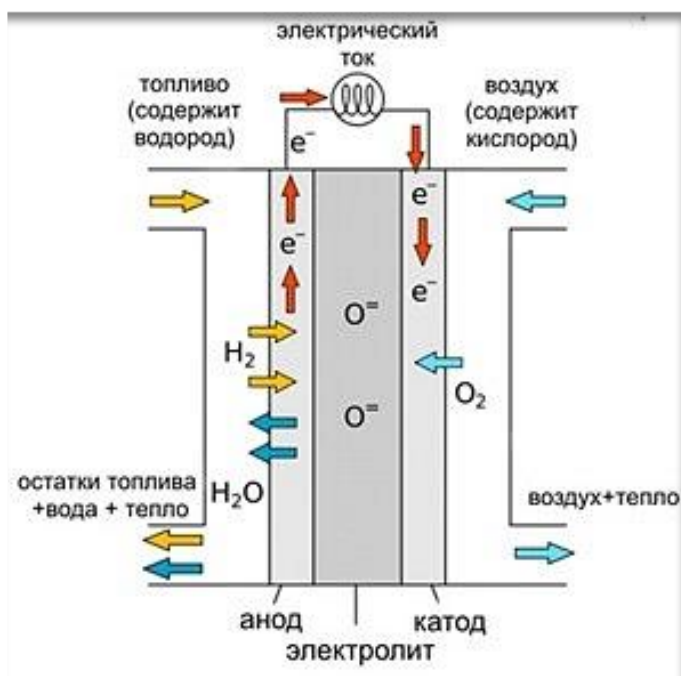
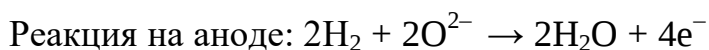


Рисунок 10– Схема работы твердооксидной топливной ячейки.



Согласно литературным данным [65] к перспективным материалам, обладающим ионопроводящими свойствами относятся сложные оксиды со

структурой пироклора $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_{7-\delta}$ (где Ln – Sm– Lu, B – Ti, Zr, Hf) и $\text{A}(\text{Ti}_{1,5}\text{Te}_{1,5})\text{O}_6$ (A = K, Rb, Cs, Tl). Они обладают собственной, т.е. непримесной кислородной проводимостью, и значительно устойчивостью к деградации при длительной эксплуатации в области высоких температур. Например, для $\text{A}(\text{Ti}_{1,5}\text{Te}_{1,5})\text{O}_6$ (A = K, Cs, Tl) проводимость составила порядка $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а для $\text{Rb}(\text{Ti}_{1,5}\text{Te}_{1,5})\text{O}_6$ она составила $8,63\cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [66].

Особенности строения данного класса соединений, а именно, наличие туннелей со «слабосвязанными» ионами определяет ионопроводящие свойства. Полученные данные свидетельствуют о высокой подвижности внекаркасных катионов и значительных величинах проводимости.

1.3.2. Фотокаталитическая активность

В последние годы поиски новых полупроводниковых материалов были увеличены в области фотокатализа, особенно с видимыми светочувствительными материалами. Исследования полупроводниковых материалов как фотокатализаторов были увеличены в связи с перспективными применениями в восстановлении окружающей среды, очистке сточных вод, производстве водорода из разделения воды [67– 72]. Спрос на экологически чистую и «зелёную» среду заставляет ученых искать экономически эффективные материалы с исключительными свойствами.

В настоящее время изучены различные типы полупроводников на основе оксида металла для определения действенных фотокатализаторов для разложения вредных органических загрязнителей и для фотолиза воды для получения водорода. Например, в качестве высокопроизводительных фотокатализаторов использовались полупроводники, такие как TiO_2 , Nb_2O_5 , NaTaO_3 и SrTiO_3 [73– 77]. Среди них диоксид титана (TiO_2) широко изучен как экологически чистый фотокатализатор для разложения различных органических загрязнителей в воздухе и воде благодаря его замечательным свойствам, таким как высокая химическая стабильность, низкая стоимость, нетоксичность и хорошая фотоактивность. Однако основным недостатком

TiO_2 является его большая энергия запрещенной зоны, подразумевающая, что его можно использовать только в УФ – свете. Поэтому необходимо разработать новый вид фотокатализаторов с видимым светом с более высокой активностью. Двоичные и троичные оксиды металлов с различными кристаллическими структурами демонстрируют отличную фотоактивность, обусловленную ориентацией атомов в структуре слоев и наличием вакансий в решетке. Среди этих оксидов металлов троичные оксиды, принадлежащие к пироклору и «дефектным» пироклорным оксидным материалам, весьма привлекательны в фотокатализе из-за их композиционной гибкости.

Загрязняющие красители были основным источником загрязнения окружающей среды из-за их устойчивости к биологическому распаду. В частности, выбросы красителей из текстильной промышленности опасны и создают серьезное загрязнение окружающей среды, выделяя токсичные вещества в водную фазу и неспособны к быстрому разложению. Исследованные дефектные пироклоры, содержащие переходные металлы, такие как ниобий, тантал, титан и вольфрам, в качестве новых полупроводниковых фотокатализаторов для разложения органических красителей и расщепления воды для производства водорода.

Фотокаталитическую активность этих материалов можно улучшить, частично замещая катионы и/или анионы в решетке. Сообщается, что катион и/или анионное легирование в оксиды металлов оказывают благотворное влияние на фотокаталитическую активность [78– 80].

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследований

Объектами исследования данной диссертационной работы являются сложные оксиды со структурой минерала пироклора состава $KM^{IV}_{1/2}W_{3/2}O_6$ ($M^{IV} - Ge, Ti, Sn$), $KM^{III}_{1/3}W_{5/3}O_6$ ($M^{III} - Al, Fe, Cr$), KM^VTeO_6 ($M^V - Nb, Ta, Sb$).

2.2 Выбор и классификация используемых реактивов

При выполнении диссертационной работы использовались стандартные реактивы квалификаций ХЧ, ЧДА (Таблица 3). Выбор марки реактивов определялся имеющимися возможностями и удовлетворял поставленным в работе задачам. Взвешивание реактивов проводили на аналитических весах марки AW– 120 (Shimadzu) (точность ± 0.0001 г).

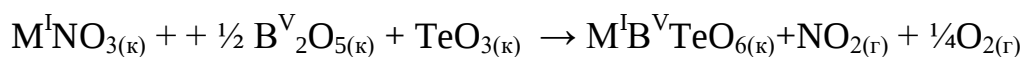
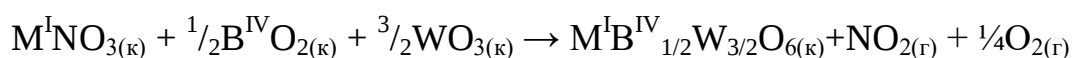
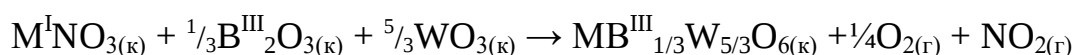
Таблица 3. Квалификация используемых реактивов

Название используемых реактивов	Химическая формула	Классификация
Нитрат калия	KNO_3	ХЧ
Оксид ниобия (V)	Nb_2O_5	ХЧ
Оксид тантала (V)	Ta_2O_5	ХЧ
Оксид сурьмы (V)	Sb_2O_5	ХЧ
Оксид железа (III)	Fe_2O_3	ЧДА
Оксид хрома (III)	Cr_2O_3	ХЧ
Оксид алюминия (III)	Al_2O_3	ХЧ
Оксид титана (IV)	TiO_2	ХЧ
Оксид германия (IV)	GeO_2	ХЧ
Оксид олова (IV)	SnO_2	ЧДА
Оксид теллура (VI)	TeO_3	ХЧ
Оксид вольфрама (VI)	WO_3	ХЧ

2.3 Методика синтеза

Для получения изучаемых соединений использовали твердофазный метод синтеза в интервале температур 773– 1073К;

Реакцию в твердой фазе проводили между соответствующим оксидом элемента пятой группы (V), оксидом элемента третьей группы (III), оксидом элемента четвертой группы (IV), оксида вольфрама (VI), оксида теллура (VI) и нитратов одновалентных элементов при температуре от 773 до 1073К в течении 10– 20 часов по реакциям ниже:



Синтезы осуществляли в алундовом тигле, в который помещали оксиды в необходимом стехиометрическом соотношении. Синтез в твердой фазе проводили постадийным прокаливанием полученной смеси реагентов. После каждой стадии проводили диспергирование образующейся шихты в агатовой ступке. Длительное время прокаливания позволяло получать образцы с высокой степенью кристалличности, что существенно упрощало дальнейшее получение структурной информации.

В таблице 4 представлены полученные соединения и температуры, при которых они были синтезированы.

Таблица 4. Полученные соединения и температуры, при которых они были синтезированы.

Соединения	Температура синтеза, К
KNbTeO ₆	773
KTaTeO ₆	773
KSbTeO ₆	773
KAl _{1/3} W _{5/3} O ₆	973
KFe _{1/3} W _{5/3} O ₆	973
KCr _{1/3} W _{5/3} O ₆	973

$\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$	1073
$\text{KGe}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$	1073
$\text{KSn}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$	1073

2.4. Методы исследования

2.4.1 Метод растровой электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализа

Электронная микроскопия – совокупность методов исследования с помощью электронных микроскопов микроструктуры тел, их локального состава и локализованных на поверхностях или в микрообъёмах тел электрических и магнитных полей (микрополей).

Основными видами электронных микроскопов являются просвечивающий (трансмиссионный) и растровый (сканирующий). В просвечивающем электронном микроскопе для формирования изображения используется высокоэнергетический электронный пучок, который проходит через образец. Неоднородное поглощение электронов разными участками образца дает двумерную картину распределения плотности прошедшего электронного потока. Таким образом, прошедший через образец электронный пучок несет информацию о структуре образца. Одним из вариантов является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, особенностью которой является использование специальной оптики, позволяющей получать изображение отдельных плоскостей кристаллической решетки. В основе растровой (или сканирующей) электронной микроскопии лежит сканирование поверхности образца тонко сфокусированным пучком электронов (электронным зондом) и детектирование возникающего при этом широкого спектра излучений. Этот метод изображения поверхности предназначен для получения объекта пространственным разрешением, а с высоким также информации о его составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоев. Метод электронного микрозондового анализа заключается в регистрации характеристического рентгеновского

излучения, возникающего при бомбардировке образца пучком ускоренных электронов, что позволяет определить качественный и количественный элементный состав в точке взаимодействия электронов с веществом.

Микрофотографии образцов были получены методом сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM– IT300LV (JEOL) с диаметром пучка электронов около 5 нм и током зонда ниже 0.5 нА.

Исследование топографии поверхности образцов проводили с использованием низкоэнергетичных вторичных электронов и отраженных электронов. Исследование элементного состава образцов проводили с помощью рентгеновского микрозондового анализа (РМА) с детектором X–MaxN 20 (Oxford Instruments).

2.4.2 Рентгенография

Рентгенография – это совокупность методов исследования кристаллических веществ, основанных на отражении ими рентгеновских лучей. Рентгенографический анализ имеет несколько самостоятельных направлений. К ним относятся рентгеноструктурный анализ, задача которого состоит в нахождении точных позиций атомов в кристаллической решетке, и рентгенофазовый анализ, позволяющий идентифицировать кристаллические вещества (фазы), входящие в состав анализируемого материала; определять размеры частиц и степень микроискажений кристаллической решетки.

Метод порошковой рентгенографии использовали для фазовой идентификации полученных веществ и процессов с их участием, а также для проведения структурных исследований. В настоящей работе рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD–6000. Для проведения рентгенофазового анализа порошковые рентгенограммы записывали в $\text{CuK}\alpha$ – фильтрованном излучении с длиной волны $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом сканирования 0.02° и скоростью $1^\circ/\text{мин}$ при температуре 298 К. Съемку рентгенограмм для уточнения кристаллических структур по порошковым данным проводили

при комнатной температуре с шагом сканирования 0.02° , в интервале 2θ 10- 120° и временем сканирования 10 сек/точка.

Полнопрофильный рентгеновский анализ исследуемых поликристаллических образцов проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета Topas 3.

Для описания профиля пиков используют аналитические функции, такие как, функция Войта, функция Пирсона и др. Уточнение параметров кристаллической структуры и параметров формы дифракционных максимумов для конкретной рентгенограммы можно проводить, применяя эти функции. Для описания профиля пиков в работе оперировали функцией псевдо– Войта, представляющей собой линейную комбинацию функций Коши– Лоренца и Гаусса. Данная функция хорошо описывает форму пика, а также удобна с программной точки зрения. В ходе проведения процедуры уточнения структуры был произведен расчет параметров, характеризующих асимметрию пика, координат атомов, их заселенности, а также индивидуальных тепловых параметров. Используя известные структурные данные подобных соединений, были заданы начальные координаты атомов. Кристаллическую структуру образцов уточняли увеличением числа определяемых параметров до момента стабилизации значений R– факторов при неизменном графическом моделировании фона.

2.4.3 Рентгенофлуоресцентный анализ

Элементный анализ образцов полученных соединений проводили с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX– 900HS (от 11Na до 92U) фирмы Shimadzu с высокоточным детектором без жидкого азота. Основная часть прибора состоит из рентгеновской трубки и детектора, расположенных под углом 45° к образцу. Коллиматоры и фильтры необходимы для ограничения возбуждающего и флуоресцентного пучков в области образца.

Рентгеновская флуоресценция позволяет проводить качественный и количественный элементный анализ твердых и жидких образцов. Анализ

соединений основан на детектировании испускаемых характеристических рентгеновских лучей возбужденными атомами, входящими в состав образца, при попадании на соединение рентгеновского излучения. Различия в энергиях генерируемого характеристического излучения для каждого элемента составляет основу качественного анализа. Частота фотонов характеристического излучения пропорциональна концентрации элемента, содержащегося в анализируемом образце, что позволяет оценить количественные соотношения обнаруженных элементов. Модель фундаментальных параметров использовалась для установления связи между интенсивностью характеристических линий и концентрациями элементов в исследуемом веществе. Данная модель предоставляет возможность определять элементный состав без калибровочных графиков. Точность определения состава образцов составляла 2 атомных процента.

2.4.4 Высокотемпературная рентгенография

Высокотемпературная рентгенография является в настоящее время наиболее эффективным методом качественного и количественного фазового анализа кристаллических веществ в процессе их разнообразных термических твердофазных превращений: полиморфных переходов, процессов упорядочения–разупорядочения, окисления, восстановления, распада и др. Кроме того, этот метод наряду с традиционным термическим анализом широко используется для изучения диаграмм состояния систем. Возможности обоих методов в изучении фазовых превращений вещества в твердом состоянии сопоставимы, но при расшифровке превращений и идентификации фаз рентгенография имеет неоспоримое преимущество. Высокотемпературная рентгенография позволяет оценить тепловое расширение вещества, количественной характеристикой которого является величина коэффициента теплового расширения. Этот коэффициент рассчитывается по формуле:

$$\alpha_a = \left(\frac{1}{a} \right) \cdot \left(\frac{da}{dT} \right),$$

где a – параметр элементарной ячейки, T – температура.

Метод терморентгенографии позволяет определять коэффициенты теплового расширения по любому кристаллографическому направлению α_a , α_b , α_c , коэффициент объемного расширения α_V и коэффициенты температурных изменений угловых параметров ячейки α_α , α_β , α_γ .

Высокотемпературная рентгенография в данной работе использовалась для изучения фазовых переходов и теплового расширения исследуемых веществ в широком диапазоне температур. Высокотемпературные рентгеновские исследования в интервале 273 – 873K проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD– 6000 (CuK α – излучение, съемка на отражение θ – 2θ) с шагом сканирования 0.02° в интервале 2θ 10– 60° с использованием высокотемпературной приставки HA– 1001 фирмы Shimadzu и рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical BV) (Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, Саранск) с шагом $0,02^\circ$ в диапазоне $2\theta = 10^\circ \div 80^\circ$, с использованием двухкоординатного детектора Pixel в режиме линейного сканирования и высокотемпературной приставки Anton Paar НТК 1200 и рентгеновском дифрактометре.

2.4.5 Низкотемпературная рентгенография

Из специальных методов рентгеноструктурного анализа одним из наиболее информативных является низкотемпературная рентгенография. С одной стороны, изучение кристаллической структуры при низких температурах позволяет получить сведения о низкотемпературных модификациях соединений, тепловом расширении, дефектности структуры различных соединений при температуре ниже комнатной. С другой стороны, применение низкотемпературного рентгенографического метода дает возможность обнаружить структурные эффекты при электронных, магнитных и сверхпроводящих превращениях в металлах. Получение рентгенограмм при различных температурах позволяет, как известно, изучать тепловое расширение вдоль различных кристаллографических направлений.

Прецизионное измерение теплового расширения соединений является основной задачей низкотемпературной рентгенографии, причем главное внимание уделяется изучению разного рода аномалий, связанных с электронными и магнитными превращениями в атомах.

Низкотемпературные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD– 6000 (Cu K α – излучение, геометрия θ – 2θ) в диапазоне 2θ от 10° до 50° с шагом сканирования $0,02^\circ$ с использованием приставки ТТК – 450 (Anton Paar) в интервале температур от 198 К до 398 К.

2.4.6 Колебательная спектроскопия

Колебательная спектроскопия принадлежит к группе молекулярных колебательных методов, которые составляют основу современного анализа, включающего структурный и функциональный анализ, микроанализ и анализ поверхности. Исследования колебательного спектра твердых тел могут быть применены для проверки моделей силовых связей в твердых телах, обнаружения в них сильно связанных атомных групп с характерными частотами колебаний и фазового анализа (поскольку колебательный спектр характеристичен для каждой фазы). Колебательный спектр представляет собой комбинацию нескольких мод, каждой из которых соответствуют разные типы смещений атомов.

Спектры комбинационного рассеяния записывали в геометрии обратного рассеяния с помощью спектрометра Jobin Yvon T64000. Источник возбуждения - аргоновый лазер. Щели спектрометра были установлены на разрешение 2 см^{-1} . Температурно– зависимые спектры были измерены с использованием температурного столика CCR1000 от Linkam. Образец был установлен на неактивный керамический фильтр, расположенный внутри керамического нагревательного элемента. В качестве продувки использовали газообразный N₂. Измерения проводили в интервале температур от 25 до 1223 К со скоростью нагрева 10 К/мин, время релаксации между измерениями 15 мин. Для достижения высоких давлений использовалась ячейка с алмазными наковальнями Diacell® μ ScopeDAC– RT(G) от Almax

easyLab. Образец загружали в отверстие диаметром 10 см, просверленное в прокладке из нержавеющей стали толщиной 25 см, с помощью электроэрозионной машины Almax easyLab. Давление измеряли по сдвигу линий флуоресценции рубина R_1 и R_2 .

2.4.7 Калориметрические методы

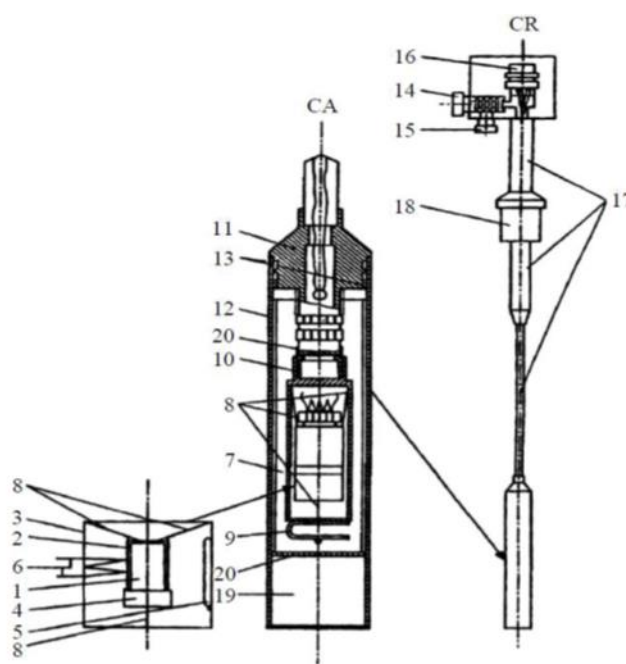
Калориметрия – совокупность методов измерения тепловых эффектов, сопровождающих физические, химические или биологические процессы. Калориметрия используется для определения удельной теплоемкости, теплоты плавления или испарения и теплоты реакций. Прибор, используемый для таких измерений, называется калориметром. Калориметрические методы являются самыми надежными в определении термодинамических функций (энтальпия, энтропия, функция Гиббса) соединений и процессов с их участием.

Калориметрия имеет множество практических и теоретических приложений. Например, определение экономической целесообразности материалов при конструировании оборудования в различных технологических процессах производится с учетом их теплоемкости. Теоретическое значение калориметрических измерений теплоемкости веществ и теплоты реакций заключается в возможности использования полученных данных для определения химической стабильности, реакционной способности материалов и для выявления особенностей их строения.

2.4.7.1 Адиабатическая вакуумная калориметрия

Для измерения теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений исследуемых соединений в области 5– 380К применяли полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ– 3 (АОЗТ "Термис"). Установка работает как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Описание конструкции установки и методики измерений опубликовано в работах [81,82]. Краткая схема установки

приведена на рисунке 11. Для проверки надежности работы калориметрической установки измерена теплоемкость высокочистой меди и эталонной бензойной кислоты. Анализ полученных данных показал, что использованная нами калориметрическая установка и методика измерений позволяют получить величину теплоемкости веществ с погрешностью приблизительно $\sim 1.5\%$ в интервале 5–40 К и $\sim (0.5–0.2)\%$ в области 40–350 К.



Обозначения: 1 – титановая калориметрическая ампула; 2 – медный экран; 3 – медный адиабатический экран; 4 – бронзовая крышка; 5 – железо–родиевый термометр сопротивления; 6 – железо–медная термопара; 7 – экран, покрытый лавсановой пленкой и полированным алюминием; 8 – нейлоновая нить; 9 – стальная пружина; 10 – текстолитовая трубка; 11 – втулка; 12 – вакуумный стакан; 13 – канавки на втулке; 14 – вентиль; 15 – патрубок для соединения с системой предварительного вакуумирования; 16 – разъем–колодка соединительных проводов; 17 – стальная трубка; 18 – гайка; 19 – угольный адсорбер; 20 – алюминиевые диски

Рисунок 11– Калориметрическое устройство (CA) и криостат (CR) БКТ–3.

Измерение теплоемкости проходит в адиабатичном режиме, который контролируется аналоговым регулятором температуры. После дискретного

ввода энергии калориметр нагревается за 2 – 5 минут, при этом температура увеличивается на 0.6 – 1.0 К в диапазоне от 5 до 50 К и на 1.5 – 3.0 К при температуре выше 50 К. При этом устанавливается тепловое равновесие за 6–15 минут при равномерном увеличении теплоемкости.

2.4.7.2 Полностью автоматизированный высокочувствительный калориметр DSC 204 F1 Phoenix

Для изучения термического поведения и снятия экспериментальных значений удельной теплоемкости дендримеров и наногелей в конденсированном состоянии в диапазоне 350 – 570 К нами был использован высокочувствительный калориметр DSC 204 F1 Phoenix с μ - сенсором (NETZSCH, Германия).

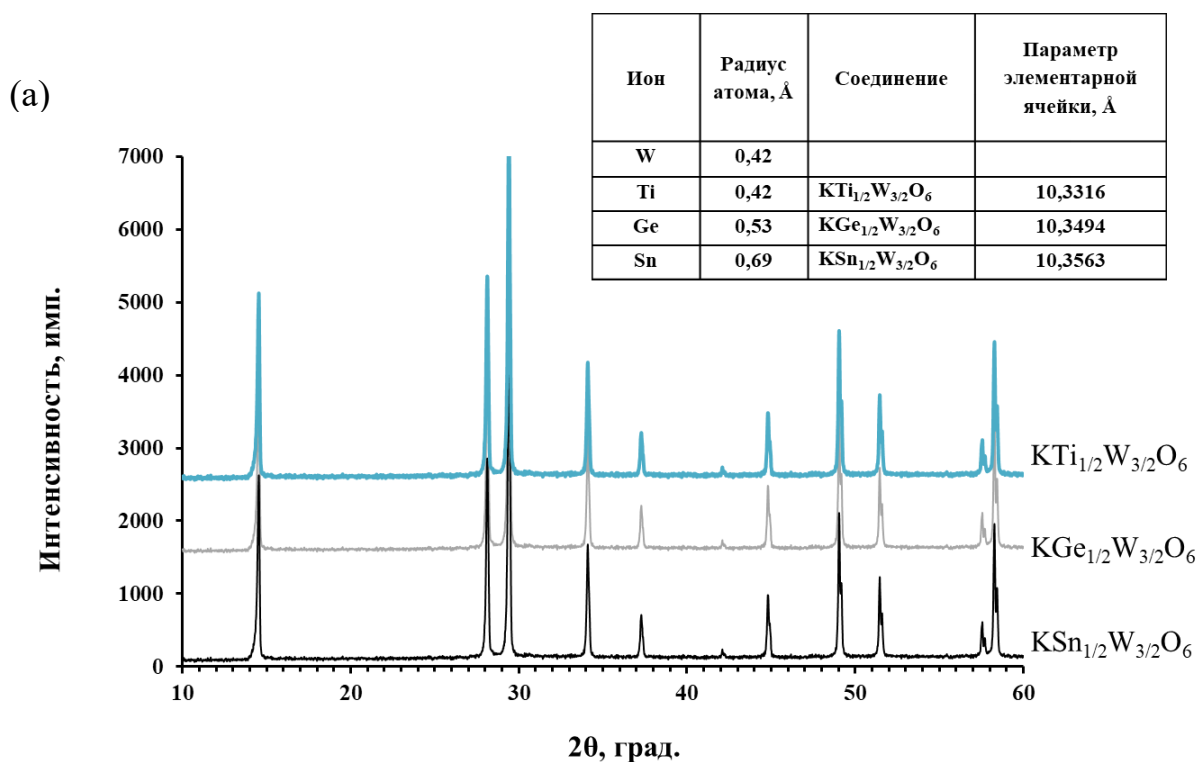
Порядок проведения эксперимента и детальное описание конструкции установки опубликованы в работах [83, 84]. Поверку надежности работы прибора осуществляли посредством снятия экспериментальных данных для калибровочных веществ: хлорида цезия, индия, олова, ртути, свинца, висмута и цинка и определения их характеристик, таких как температура и энтальпия плавления. По результатам калибровочных измерений установлено, что в условиях данной аппаратуры измерение температуры фазовых превращений и энтальпии переходов возможно с погрешностью ± 0.5 К и ± 1 % соответственно.

Для измерения теплоемкости вещество выдерживали при $T=293$ К в токе аргона высокой чистоты в течении получаса, далее образец нагревали со скоростью 5 К/мин. По завершении опыта система охлаждалась до комнатной температуры. Аналогичным образом снимались базовая линия и стандартный образец.

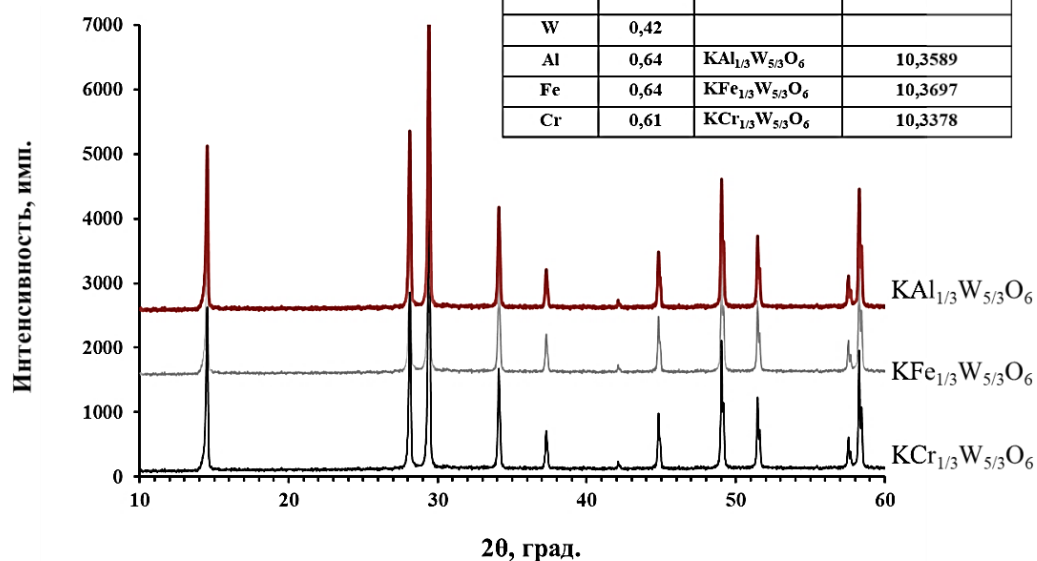
Глава 3 Результаты и их обсуждение

3.1 Структура, морфология и фазовый состав соединений с общей формулой $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ (M^{V} – Nb, Ta, Sb)

Для фазовой идентификации полученных веществ, а также для проведения структурных исследований, использовали метод порошковой рентгенографии, являющийся основным методом фазового анализа. На рисунке 12 представлены рентгенограммы полученных соединений состава $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ (M^{V} – Nb, Ta, Sb).



(б)



(в)

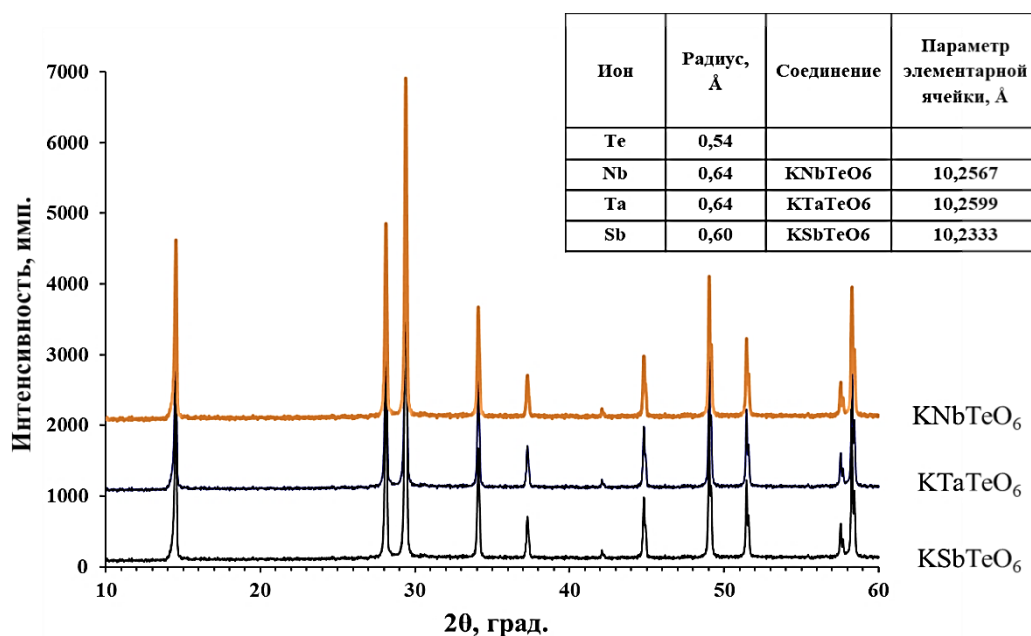


Рисунок 12 – Рентгенограммы, ионные радиусы элементов (по Шеннону), входящих в структуру, и параметры элементарных ячеек полученных соединений с общей формулой: а – $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), б – $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), в – $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ (M^{V} – Nb, Ta, Sb).

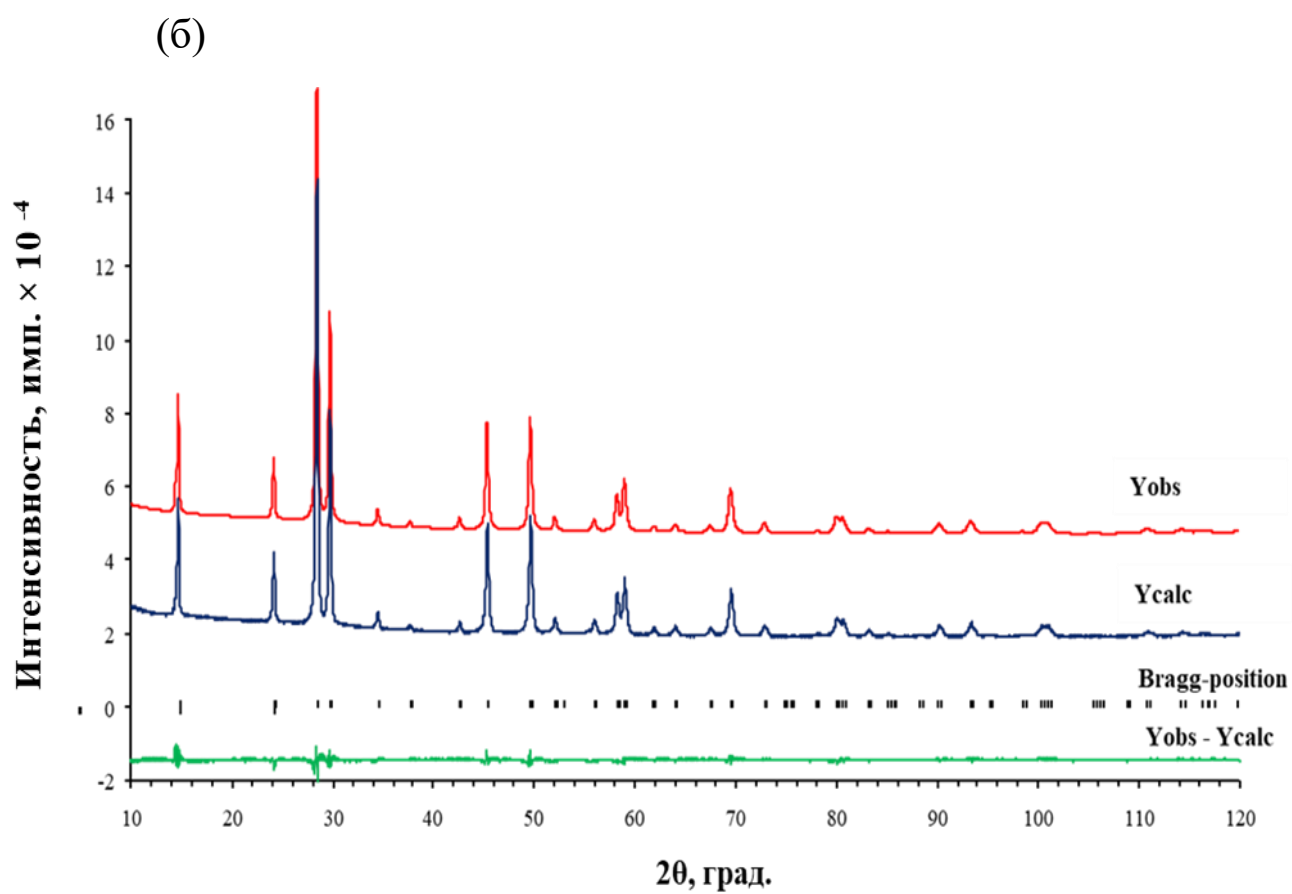
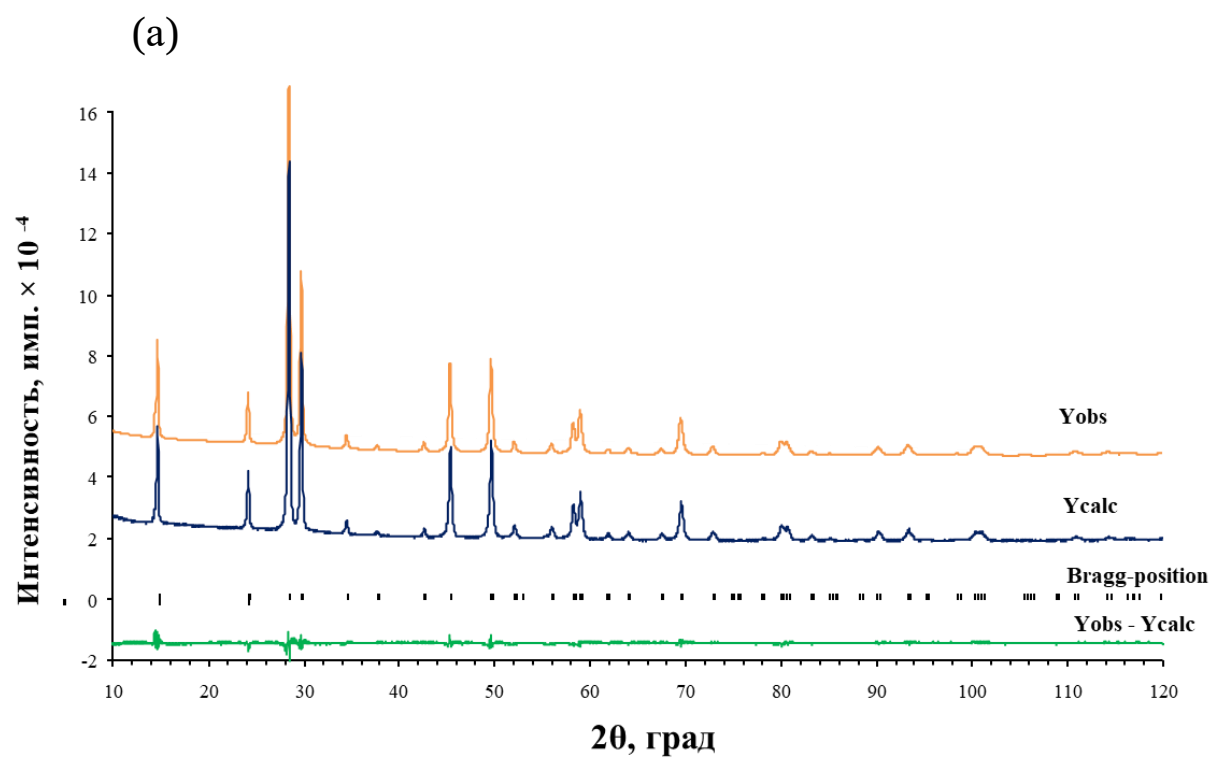
Ко времени проведения данного диссертационного исследования в литературе уже имелась достаточно подробная информация о структуре сложных оксидах со структурой дефектного пирохлора. Данные сложные

оксиды кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой Fd3m.

В данной работе расшифровка кристаллической структуры была проведена для соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, KNbTeO_6 . Структуры данных соединений были уточнены в предположении пространственной группы Fd3m. Исходная модель включала в себя координаты атомов в структуре CsNbWO_6 [85,86]. Подробная информация об условиях съемки и результатах уточнения кристаллической структуры приведена в Таблице 5. На рисунке 13 изображены экспериментальные, вычисленные и разностные рентгенограммы соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, KNbTeO_6 , а также положения брэгговских рефлексов. Существует хорошее согласие между экспериментальными и вычисленными рентгенограммами.

Таблица 5. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, KNbTeO_6 .

Формула	$\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$	$\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$	KNbTeO_6
Т, р	298 К, 0.101 МПа	298 К, 0.101 МПа	298 К, 0.101 МПа
Пространственная группа	Fd – 3m	Fd – 3m	Fd – 3m
Z	8	8	8
Интервал 2 θ	10– 120	10– 120	10– 120
a /Å	10.3316(3)	10.3697(3)	10.2335(4)
V / Å ³	1102.82(8)	1115.06(8)	1071.70(7)
Количество рефлексов	53	57	69
Функция описания формы пика:	PVII: $\text{FWHM}^2 = W + V \tan\theta + U \tan^2\theta$	PVII: $\text{FWHM}^2 = W + V \tan\theta + U \tan^2\theta$	PVII: $\text{FWHM}^2 = W + V \tan\theta + U \tan^2\theta$
W (FWHM)	0,0173 (11)	0,0159 (12)	0,0159 (12)
V (FWHM)	– 0,0535 (43)	– 0,0435 (47)	– 0,0435 (47)
U(FWHM)	0,0760 (9)	0,0660 (11)	0,0660 (11)
Количество уточняемых параметров:	4	4	4
Rwp;	6.98	7.07	6.63
GOF	5.16	3.83	4.74



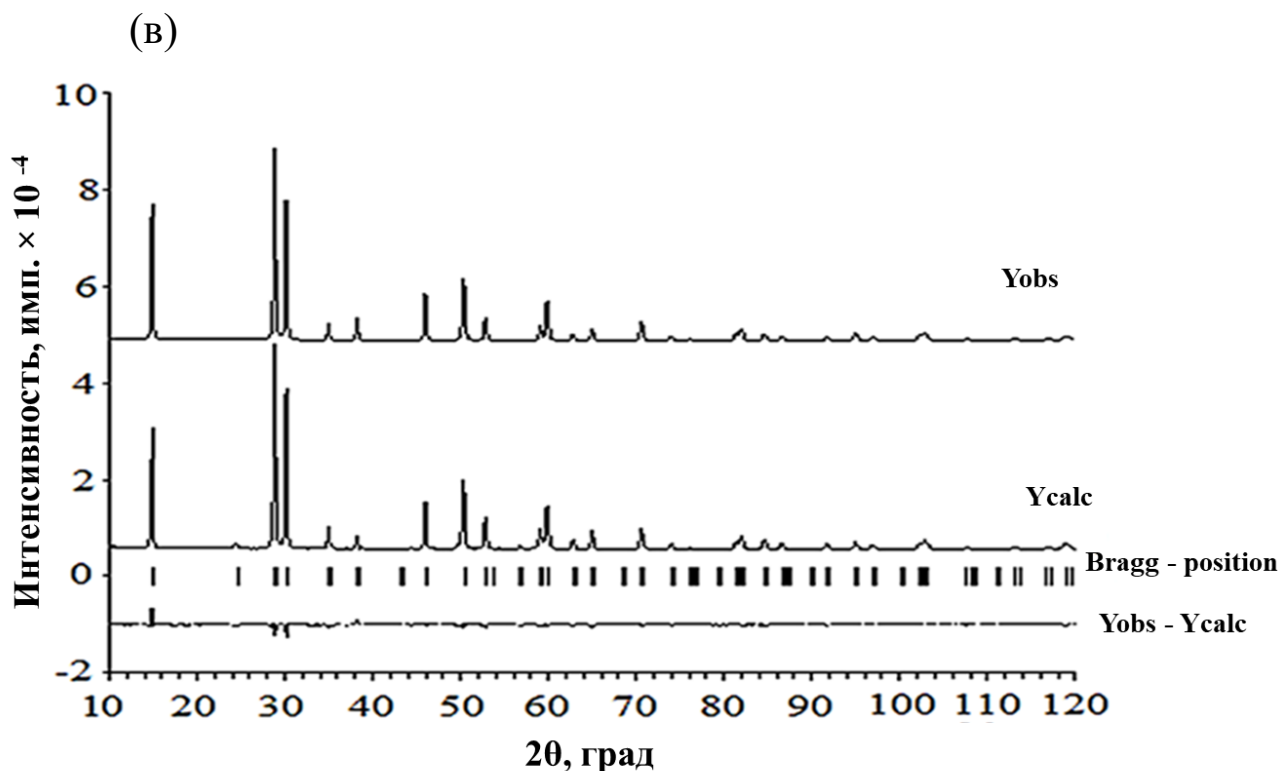


Рисунок 13– Фрагменты экспериментальной (1) и вычисленной (2), разностной (4) и штрих– (3) рентгенограмм для соединений а – $\text{KGe}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$; б– $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$; в – KNbTeO_6 .

На рисунке 14 представлен фрагмент структуры KNbTeO_6 . Каркас построен из октаэдров Nb/TeO_6 , объединенных по общим вершинам и образующих гексагональные каналы, в которых локализованы атомы калия, формирующие координационный полиэдр KO_6 . Атомы Nb/Te располагаются в позиции Вайкоффа 16с (0, 0, 0), атомы кислорода находятся в 48f позициях (x, 1/8, 1/8). Атомы калия располагаются в позиции 8b (3/8, 3/8, 3/8).

Каркасы структур $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ построены из октаэдров Ti/WO_6 и Fe/WO_6 соответственно, которые в рамках структуры образуют гексагональные каналы, в которых локализованы атомы калия, формирующие координационный полиэдр KO_6 . Атомы Ti/W и Fe/W соответственно располагаются в позиции Вайкоффа 16с (0, 0, 0), атомы кислорода находятся в 48f позициях (x, 1/8, 1/8). Атомы калия располагаются в позиции 32e (x, x, x).

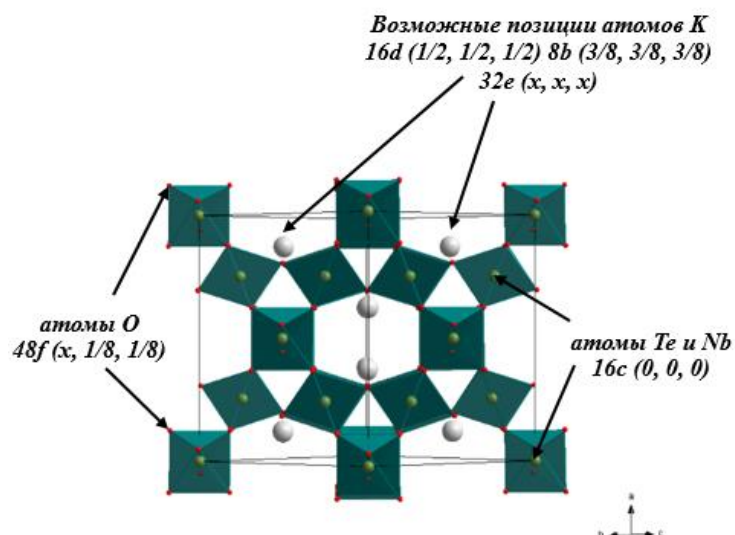


Рисунок 14– Фрагмент структуры KNbTeO_6 с указанием позиции атомов.

В таблице 6 приведены координаты атомов и их изотропные тепловые параметры соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ и KNbTeO_6 .

Таблица 6. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ и KNbTeO_6 .

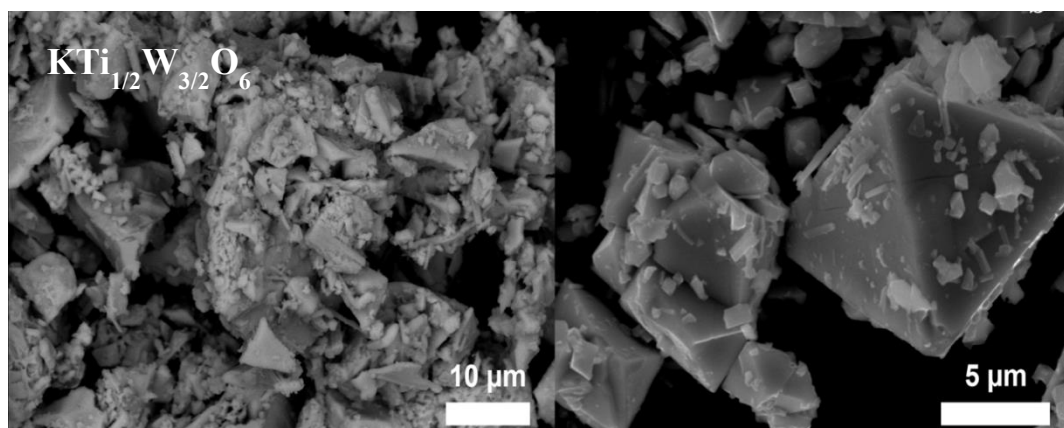
Атом	Позиция	X	Y	z	Заселенность	10^2 В/нм^2
$\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$						
K	32e	0.125	0.125	0.125	1	2.15 (8)
Ti	16c	0	0	0	0.167	0.48 (4)
W	16c	0	0	0	0.833	0.43 (4)
O	48f	0.3515	0.125	0.125	1	1.13 (9)
$\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$						
K	32e	0.125	0.125	0.125	1	2.40 (8)
Fe	16c	0	0	0	0.167	0.50 (4)
W	16c	0	0	0	0.833	0.45 (4)
O	48f	0.3515	0.125	0.125	1	1.08 (9)
KNbTeO_6						
K	8b	0.375	0.375	0.375	1	1.08 (8)
Nb	16c	0	0	0	0.500	0.33 (4)
Te	16c	0	0	0	0.500	0.33 (4)
O	48f	0.3515	0.125	0.125	1	1.21 (8)

Для определения элементного состава соединений состава $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} - \text{Nb, Ta, Sb}$) использовали метод рентгенофлуоресцентного анализа (Таблица 7).

Таблица 7. Данные рентгенофлуоресцентного анализа для соединений состава $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} - \text{Nb, Ta, Sb}$)

KNbTeO_6	K_2O , мас.%		Nb_2O_5 , мас.%		TeO_3 , мас.%	
	теорет.	расч.	теорет.	расч.	теорет.	расч.
	13.26	13.24	37.36	37.37	49.37	49.38
KTaTeO_6	K_2O , мас.%		Ta_2O_5 , мас.%		TeO_3 мас.%	
	теорет.	расч.	теорет.	расч.	теорет.	расч.
	9.5	9.42	44.0	44.20	46.5	46.38
KSbTeO_6	K_2O , мас.%		Sb_2O_5 , мас.%		TeO_3 , мас.%	
	теорет.	расч.	теорет.	расч.	теорет.	расч.
	10.60	10.62	36.60	36.62	52.61	52.63

Для определения элементного состава соединений $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{IV}} - \text{Ge, Ti, Sn}$), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Fe, Cr}$) использовали метод сканирующей электронной микроскопии. Изображения соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), измеренные при различных увеличениях, представлены на рисунке 15. Морфология соединения представляет собой неправильные октаэдры со значительной агрегацией.



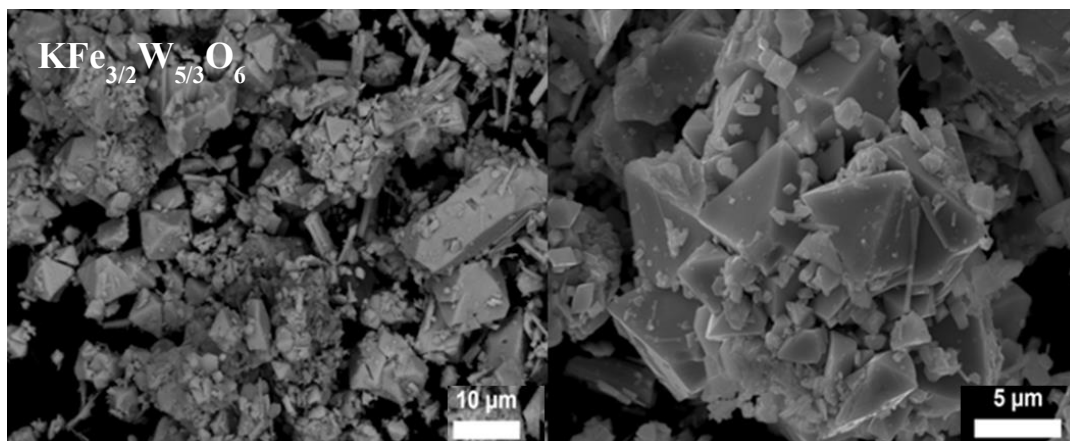


Рисунок 15 - Изображения соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Элементный состав образцов был получен из энергодисперсионных спектров (ЭДС). Атомное соотношение К, Ti и W, полученное из данных ЭДС для $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, и соотношение К, Fe и W для $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ оказалось близким к 1:0.5:1.5 и 1:0.33:1.67 соответственно, что подтверждает молекулярную формулу $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ соответственно (таблица 8).

Таблица 8. Данные спектроскопического анализа ЭДС соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

	К , мас. %	Ti , мас. %	W , мас. %	О , мас. %
$\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$	7.6	4.0	69.2	19.1
	К , мас. %	Fe , мас. %	W , мас. %	О , мас. %
$\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$	7.9	3.6	69.8	18.8

Примечание: Приведен средний состав по точкам. Усреднение проводили по 7 точкам.

3.2 Высоко– и низкотемпературные рентгенографические исследования соединений с общей формулой $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ (M^{V} – Nb, Ta, Sb)

Высокотемпературные исследования соединений состава $\text{KV}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ (M^{V} – Nb, Ta, Sb) были проведены на примере соединения KNbTeO_6 , соединений состава $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn) на примере соединения

$\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и соединения состава $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr) на примере соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

Соединение KNbTeO_6 характеризуются высокой термической стабильностью. До температуры разрушения соединение KNbTeO_6 демонстрирует фазовый переход, который наблюдается в виде двух последовательных эндотермических эффектов (рисунок 16).

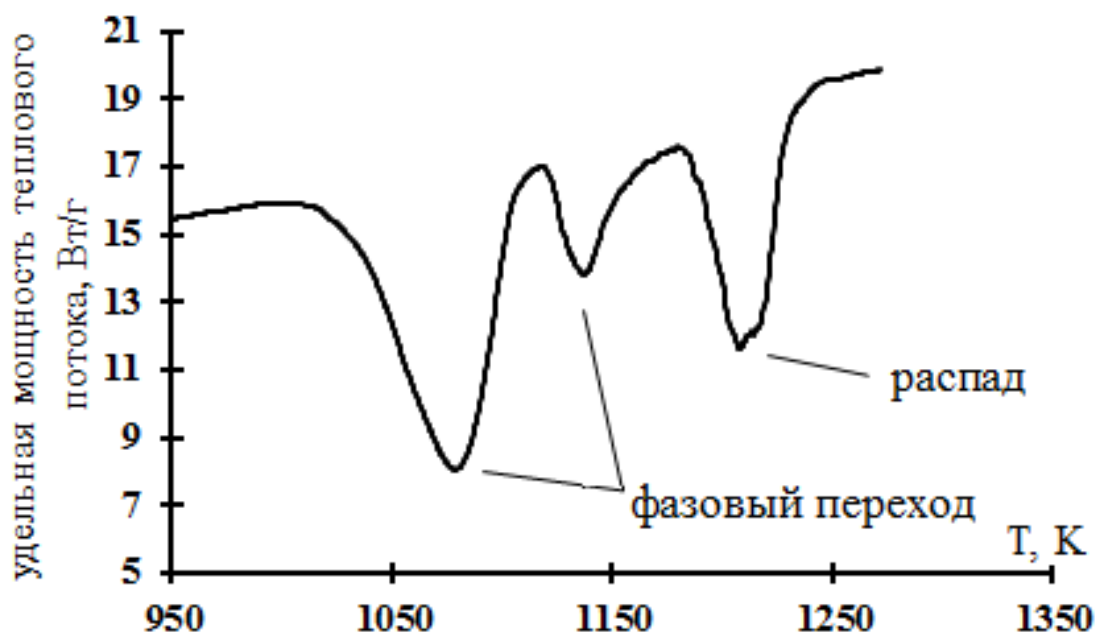


Рисунок 16 – ДТА кривая соединения KNbTeO_6 .

Следующий эндотермический эффект (1208 ± 2) по данным термогравиметрического анализа связан с изменением массы вещества, в связи с потерей атомов кислорода и последующим разрушением соединения в твердой фазе (рисунок 17).

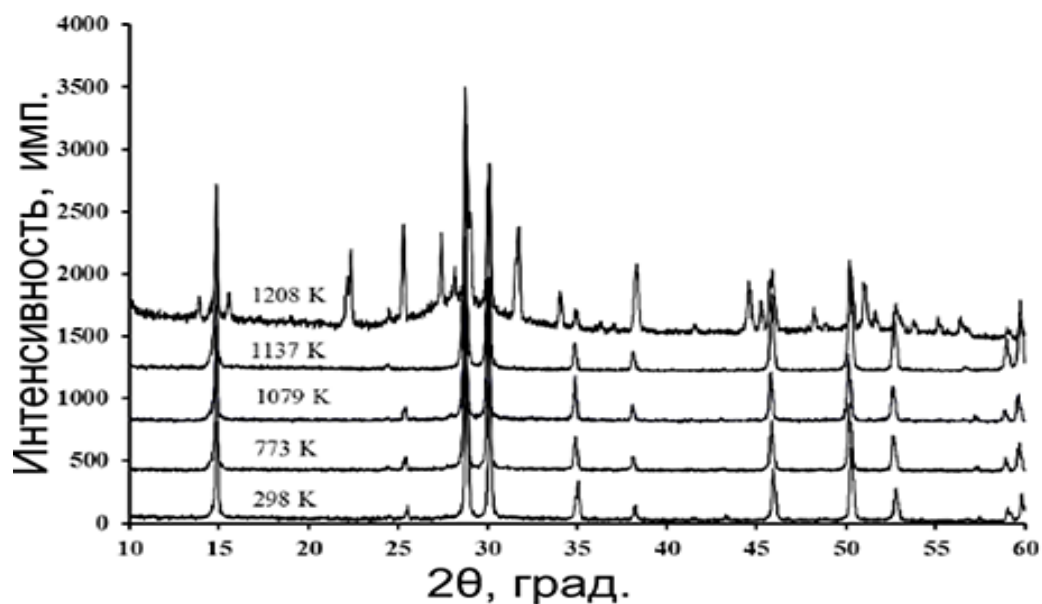


Рисунок 17– Рентгенограммы KNbTeO_6 при различных температурах.

На рисунке 18 приведена температурная зависимость параметров элементарной ячейки для соединений KNbTeO_6 .

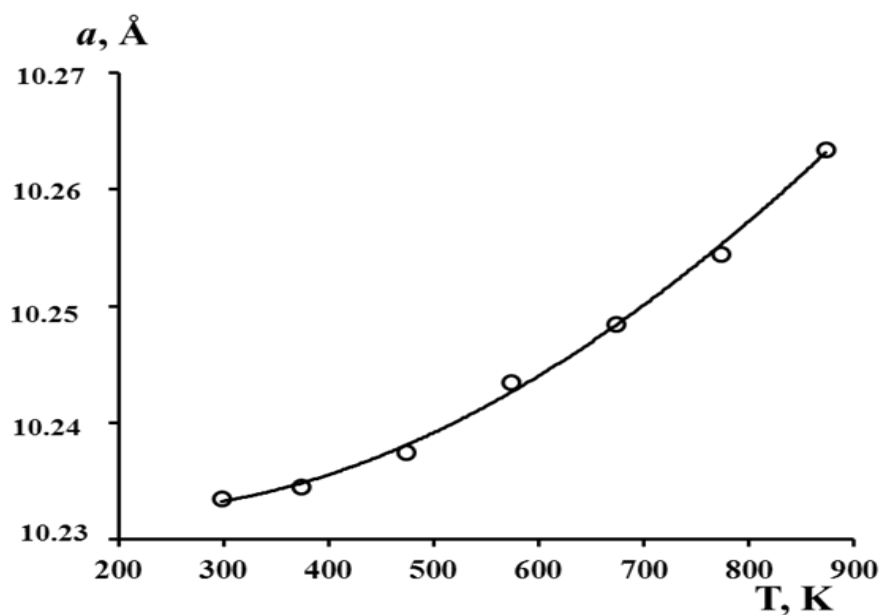


Рисунок 18 – Температурная зависимость параметров элементарной ячейки KNbTeO_6 .

Для расчета коэффициентов теплового расширения изучаемого соединения температурную зависимость параметров элементарных ячеек (таблица 9) аппроксимировали линейными или квадратичными функциями.

Затем по полученным коэффициентам функций в программном комплексе DTC рассчитывали непосредственно сами коэффициенты.

Таблица 9. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения соединения KNbTeO_6

T (K)	a (Å)	V (Å ³)	$\alpha(\times 10^6 \text{K}^{-1})$
298	10.2599(3)	1080.8(8)	2.4
373	10.2619(3)	1080.6(8)	3.1
473	10.2654(3)	1081.8(8)	4.0
573	10.2708(3)	1083.5(8)	5.0
673	10.2763(3)	1085.2(8)	6.0
773	10.2819(3)	1088.7(7)	6.8
873	10.2897(3)	1089.4(9)	7.7

Анализ коэффициентов теплового расширения α_a пирохлора состава KNbTeO_6 показал, что данное соединение, относится к среднерасширяющимся материалам, причем тепловое расширение изотропно, что наглядно демонстрирует фигура теплового расширения, изображённая на рисунке 19.

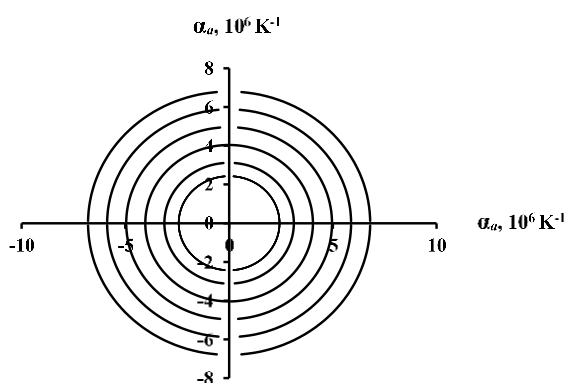


Рисунок 19 – Фигура теплового расширения KNbTeO_6 .

При изучении соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ методом высокотемпературной и низкотемпературной рентгенографии в интервале температур 173– 773K удалось установить ряд аномальных явлений

происходящих с соединениями при нагревании. В диапазоне температур 173 – 773К (для $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$) и 198–773К (для $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$) происходят резкие изменения параметров элементарной ячейки, что свидетельствует о фазовом переходе. В диапазоне температур 273 – 523К (для $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$) и 248 – 448К (для $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$) наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки с повышением температуры, что совсем не характерно для кристаллов кубической сингонии [87]. Далее параметр элементарной ячейки (a) увеличивается равномерно (таблица 10, 11). Температурная зависимость параметров элементарной ячейки для соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ представлена на рисунке 20 ($\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$) и рисунке 21($\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$).

Таблица10. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$.

T (K)	a (Å)	V (Å ³)
173	10.3785(3)	1117.9(8)
223	10.3761(3)	1117.1(8)
273	10.3718(3)	1115.7(8)
298	10.3245(3)	1100.5(8)
323	10.3106(3)	1096.1(8)
373	10.2634(3)	1081.1(8)
423	10.2555(3)	1078.6(8)
473	10.2532(3)	1077.9(8)
523	10.2520(3)	1077.5(8)
573	10.2525(3)	1077.7(8)
623	10.2578(3)	1079,4(8)
673	10.2648(3)	1081.6(8)
723	10.2672(3)	1082.3(8)
773	10.2701(3)	1083.2(8)

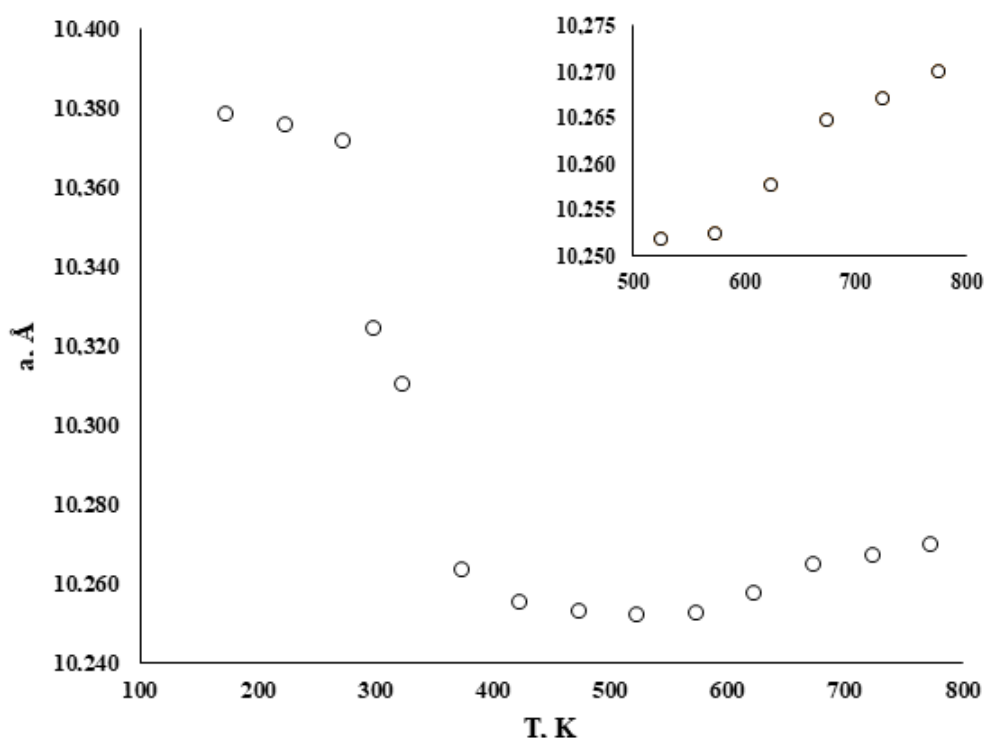


Рисунок 20– Температурная зависимость параметров элементарной ячейки соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$.

Таблица 11. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

T, K	$a \text{ (Å)}$	$V \text{ (Å}^3\text{)}$
198	10.3056(3)	1094.5(8)
248	10.3367(3)	1104.4(8)
273	10.3338(3)	1103.5(8)
298	10.3237(3)	1100.3(8)
348	10.2610(3)	1080.4(8)
398	10.2574(3)	1079.2(8)
448	10.2577(3)	1079.3(8)
498	10.2593(3)	1079.8(8)
548	10.2620(3)	1080.7(8)
598	10.2646(3)	1081.5(8)
648	10.2684(3)	1082.7(8)
698	10.2708(3)	1083.5(8)
748	10.2727(3)	1084.1(8)
773	10.2743(3)	1084.6(8)

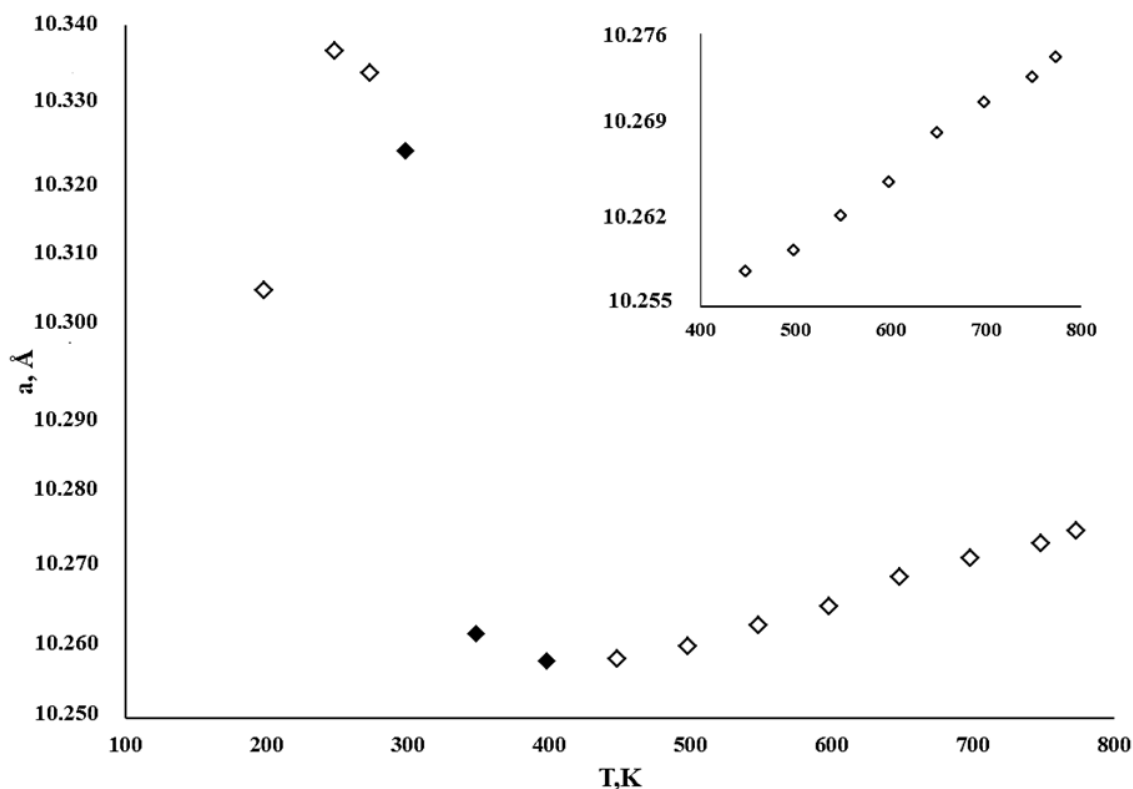


Рисунок 21– Температурная зависимость параметров элементарной ячейки соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

Согласно разделу 3.1 структура соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ была определена как кубическая с пространственной группой $\text{Fd}\text{--}3\text{m}$. Анализ рентгенограмм в интервале температур 173– 773K в рамках кубической сингонии с пространственной группой $\text{Fd}\text{--}3\text{m}$ не показывает лишних рефлексов, полученные параметры элементарных ячеек свидетельствуют о полной структурной аналогии соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ и его принадлежности к структурному типу дефектного пирохлора с пространственной группой $\text{Fd}\text{--}3\text{m}$. Однако при детальном анализе рентгенограмм видна особенность – изменение интенсивности рефлексов с индексами Миллера 311 и 222, что может свидетельствовать о структурных аномалиях, возникающих в соединениях $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ при температурном воздействии (рисунок 22, 23). Это приводит к выводу о том, что мы наблюдаем фазовый переход внутри кубической

сингонии, который сопровождается незначительными структурными перестройками.

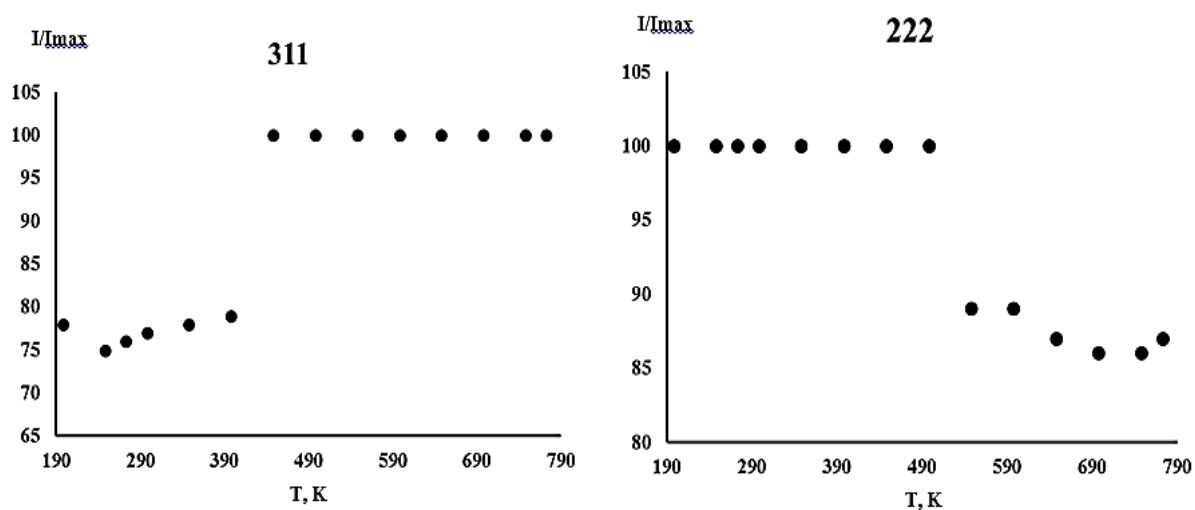


Рисунок 22 – Температурная зависимость интенсивности линий с индексами Миллера 311 и 222 рентгенограммы соединения $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$.

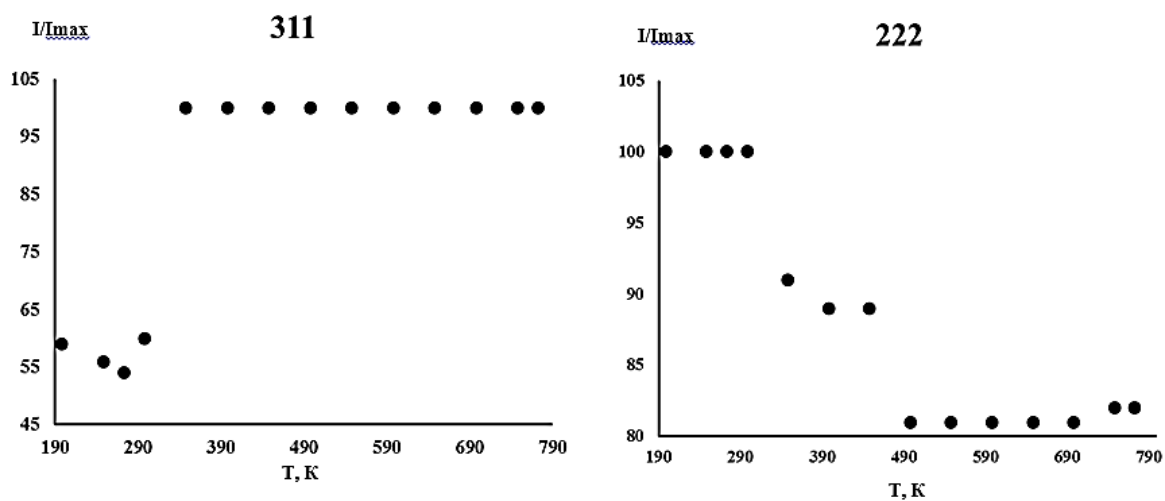


Рисунок 23 – Температурная зависимость интенсивности линий с индексами Миллера 311 и 222 рентгенограммы соединения $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$.

3.3 Термодинамические исследования соединений с общей формулой соединений KNbTeO_6 и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$

Измерения теплоёмкости соединения KNbTeO_6 проводились в температурном интервале от 6 К до 332 К.

196 экспериментальных значения изобарной теплоёмкости были получены в трех сериях опытов (Приложение 1).

Экспериментальные значения молярной теплоемкости KNbTeO_6 в диапазоне от 6 К до 332 К были установлены с помощью метода наименьших квадратов и полиномиальных уравнений (уравнения (1)– (3)), были получены температурные зависимости теплоёмкости.

$$C_p^O/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = A + B\cdot(T/30) + C\cdot(T/30)^2 + D\cdot(T/30)^3 + E\cdot(T/30)^4 + F\cdot(T/30)^5 + G\cdot(T/30)^6 + H\cdot(T/30)^7 + I\cdot(T/30)^8 \quad (1)$$

$$C_p^O/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = A + B\cdot\ln(T/30) + C\cdot\ln^2(T/30) + D\cdot\ln^3(T/30) + E\cdot\ln^4(T/30) + F\cdot\ln^5(T/30) + G\cdot\ln^6(T/30) + H\cdot\ln^7(T/30) + I\cdot\ln^8(T/30) + J\cdot\ln^9(T/30) + K\cdot\ln^{10}(T/30) + L\cdot\ln^{11}(T/30) + M\cdot\ln^{12}(T/30) \quad (2)$$

$$\ln C_p^O/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = A + B\cdot\ln(T/30) + C\cdot\ln^2(T/30) + D\cdot\ln^3(T/30) + E\cdot\ln^4(T/30) + F\cdot\ln^5(T/30) + G\cdot\ln^6(T/30) + H\cdot\ln^7(T/30) + I\cdot\ln^8(T/30) + J\cdot\ln^9(T/30) + K\cdot\ln^{10}(T/30) + L\cdot\ln^{11}(T/30) \quad (3)$$

Соответствующие коэффициенты (А, В, С, и т.д.), приведены в таблице 12

Таблица 12. Коэффициенты в полиномиальных уравнениях KNbTeO_6 .

T, K	6.5– 25	20– 110	100– 332
Тип полинома	2	3	1
A	16.6031765	3.02266429	0,224903283
B	– 63,1171663	1.32746517	39.1860058
C	– 827,245100	– 0,673674366	– 18,1799781
D	– 3973,58945	2.05666721	9.03784387
E	– 11127,4841	– 1,88113285	– 2,41487962

T, K	6.5– 25	20– 110	100– 332
F	– 19372,5969	– 13,0627278	0,364346235
G	– 20899,4329	34.8858808	$- 3.16179456 \cdot 10^{-2}$
H	– 12719,8585	3.00697959	$1.47703369 \cdot 10^{-3}$
I	– 2253,86150	– 104,951297	$- 2.88192612 \cdot 10^{-5}$
J	+2533,55093	143.705044	
K	+2064,63946	– 79,5894356	
L	642.825153	16.3124269	
M	77.0434640		

Экспериментальные значения молярной теплоемкости KNbTeO_6 в диапазоне от 6 К до 332 К и график усреднения $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рисунке 24. Теплоемкость KNbTeO_6 в данном температурном интервале постепенно возрастает с повышением температуры и не показывает каких-либо особенностей.

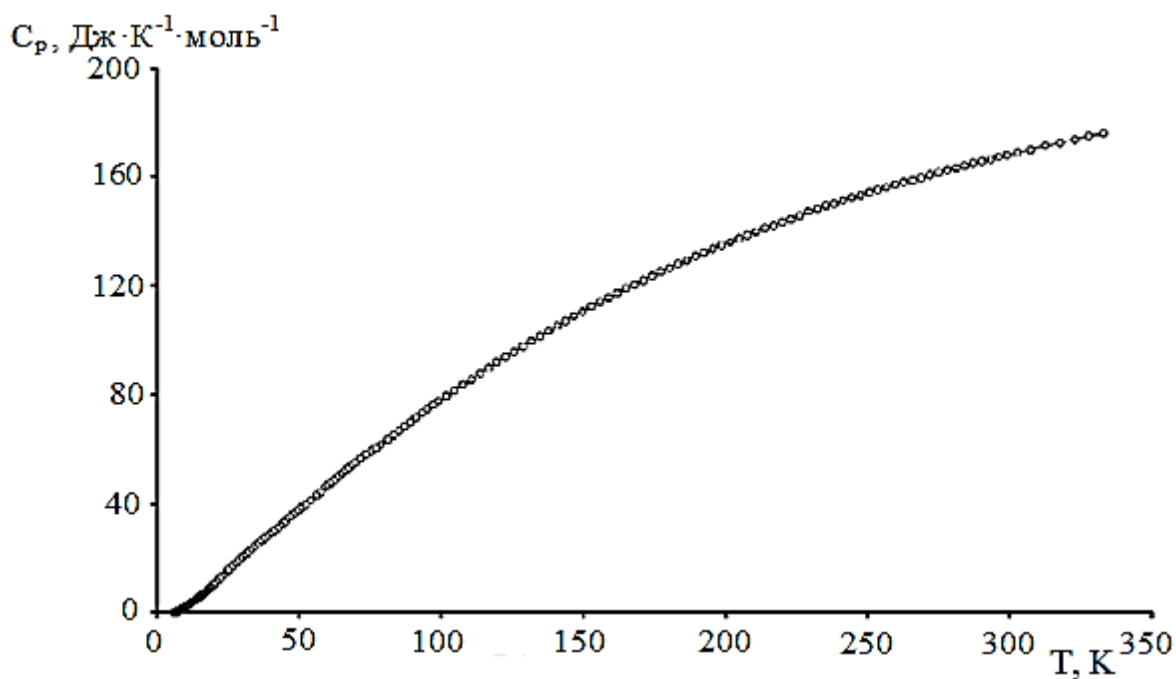


Рисунок 24 – Температурная зависимость теплоемкости соединения KNbTeO_6 .

Для расчета стандартных термодинамических функций (Приложение 2) экспериментальные значения молярной теплоемкости были экстраполированы графическим методом от температуры начала измерения, примерно, 6К до 0 К. Расчеты и проводились путем численного интегрирования кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно, а функция Гиббса оценивалась по энтальпиям и энтропиям при соответствующих температурах.

Стандартна энтропия KNbTeO_6 (Приложение 2) и соответствующие стандартные энтропии простых веществ K(кр.) , Nb(кр.) , Te(кр.) и $\text{O}_2(\text{г})$ [26, 27] были использованы для расчета стандартной энтропии образования KNbTeO_6 при 298.15 К. Стандартная энтропия образования исследуемого соединения при 298,15 К, $\Delta_f S^\circ (298.15, \text{KNbTeO}_6, \text{кр.}) = - (567.6 \pm 0.9) \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$.

Измерение теплоемкости соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ проводили в диапазоне температур от 5 до 638 К. В трех сериях экспериментов АК (серии 1, 2) и ДСК (серия 3) было получено 183 экспериментальных значений (Приложение 3). Экспериментальные точки в температурном интервале между $T = 30$ и 332 К были подобраны с помощью метода наименьших квадратов и полиномиальных уравнений (уравнения (4) – (6)) зависимости от температуры:

$$C_p^\circ = A + B(T/30) + C(T/30)^2 + D(T/30)^3 + E(T/30)^4 + F(T/30)^5 + G(T/30)^6 + H(T/30)^7 + I(T/30)^8, \quad (5)$$

$$C_p^\circ = A + B \ln(T/30) + C \ln^2(T/30) + D \ln^3(T/30) + E \ln^4(T/30) + F \ln^5(T/30) + G \ln^6(T/30) + H \ln^7(T/30) + I \ln^8(T/30) + J \ln^9(T/30) + K \ln^{10}(T/30) + L \ln^{11}(T/30) + M \ln^{12}(T/30), \quad (6)$$

$$\ln C_p^\circ = A + B \ln(T/30) + C \ln^2(T/30) + D \ln^3(T/30) + E \ln^4(T/30) + F \ln^5(T/30) + G \ln^6(T/30) + H \ln^7(T/30) + I \ln^8(T/30) + J \ln^9(T/30) + K \ln^{10}(T/30) + L \ln^{11}(T/30). \quad (7)$$

Соответствующие коэффициенты (A , B , C и др.) приведены в таблице 13.

Экспериментальные значения молярной теплоемкости $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ в интервале от 5 до 638 К и график усреднения $C_p^0 = f(T)$ представлены на рисунке 25.

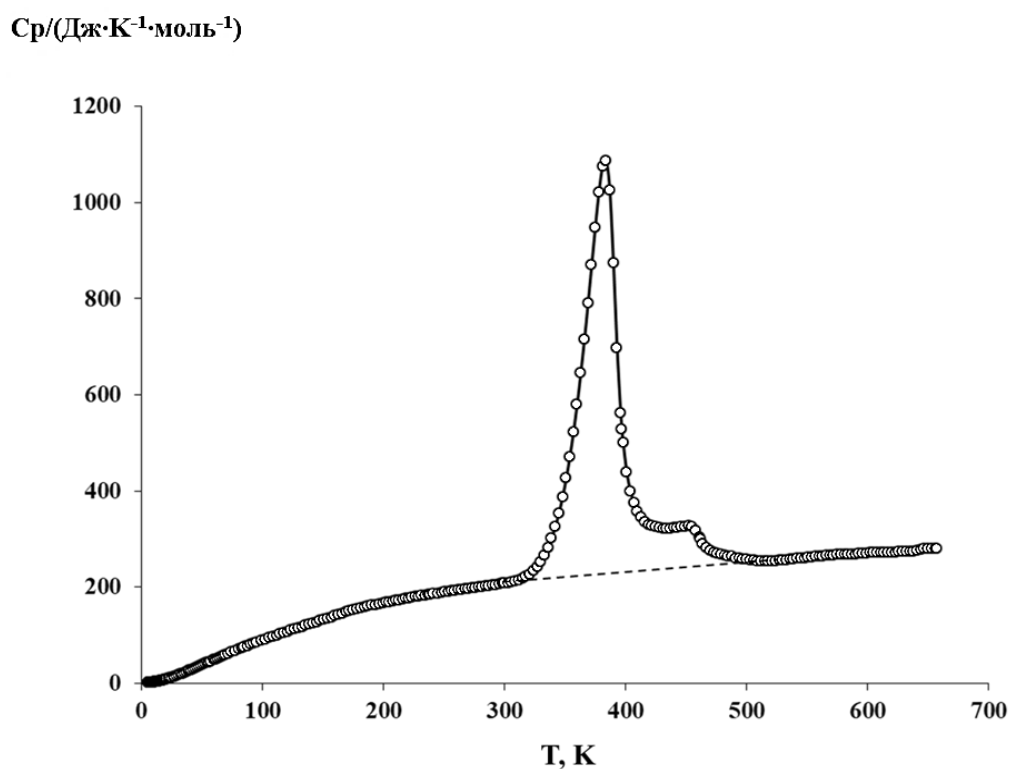


Рисунок 25 – Температурная зависимость теплоемкости соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

Таблица 13. Коэффициенты полиномиальных уравнений для $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

T, K	5.1–12.39	11.9–20.07	19.77–52	49.35–102.6	98.84–204.95	202.32–301.94	505.84–634.8
тип полинома	1	2	2	2	1	2	1
A	– 2.2892302	– 11.1917545	16.5529590	439.333599	2403.98617	152134.253	168412.106
B	75.9554205	– 270.460947	29.3640719	– 3096.93248	– 3378.96002	– 367129.784	– 38062.4203
C	– 566.169660	– 1278.89012	16.1950217	9418.46210	2005.76410	327779.970	3137.27846
D	2163.47575	– 2894.81775	– 0.5799886	– 14713.9355	– 634.461988	– 107764.635	– 97.0205603
E	– 4317.07672	– 3527.61103	49.7677222	12695.1758	115.905463	– 18804.3903	– 0.69465616
F	4070.01430	– 2225.71440	26.0962183	– 5727.96340	– 12.1490701	24548.6897	0.10264431
G	– 1052.93514	– 571.143876	– 144.172194	1057.33991	0.66923244	– 6780.92409	– 0.00160870
H	–	–	32.3426016	–	– 0.01466241	645.242912	–

Теплоемкость $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ в интервалах от 5К до 310К и от 500К до 638К постепенно увеличивается с повышением температуры и не имеет особенностей, в диапазоне температур от 310 до 500К наблюдается аномальная теплоемкость.

Температурный интервал перехода определяли графически по кривой $C_p^\circ = f(T)$. Стандартные энтальпия и энтропия фазового перехода равны $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = (35.5 \pm 1.5) \text{ кДж моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{tr}}S^\circ = (92.7 \pm 1) \text{ ДжК}^{-1}\text{моль}^{-1}$ соответственно. Энтальпия и энтропия фазового перехода определялись графическим интегрированием.

Для расчета стандартных термодинамических функций (Приложение 4) $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ экспериментальные значения молярной теплоемкости были экстраполированы графическим методом от температуры начала измерения, примерно, 5К до 0 К. Расчеты и проводились путем численного интегрирования кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно, а функция Гиббса оценивалась по энтальпиям и энтропиям при соответствующих температурах.

Стандартная энтропия $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ (Приложение 4) и соответствующие стандартные энтропии простых веществ К(кр.), Fe(кр.), W(кр.) и $\text{O}_2(\text{г.})$ [26, 27] были использованы для расчета стандартной энтропии образования $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ при 298.15 К. Стандартная энтропия образования исследуемого соединения при 298,15 К, $\Delta_f S^\circ (298.15, \text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6, \text{кр.}) = - (481.9 \pm 0.9) \text{ Дж К}^{-1}\text{моль}^{-1}$.

3.4 Спектроскопические исследования соединений с общей формулой $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{IV}} - \text{Ge, Ti, Sn}$), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Fe, Cr}$), $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} - \text{Nb, Ta, Sb}$).

С целью детального изучения полученных соединений были проведены спектроскопические исследования с использованием метода колебательной спектроскопии при высокой температуре и давлении.

Высокотемпературные исследования соединений состава $\text{KB}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb, Ta, Sb}$) были проведены на примере соединения KNbTeO_6 , соединений состава $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ge, Ti, Sn}$) на примере соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и соединения состава $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Fe, Cr}$) на примере соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

Согласно литературным данным дефектные пирохлоры с общей формулой $\text{KM}^{(\text{III}-\text{V})}\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_6$ ($\text{M}^{(\text{III}-\text{V})} = \text{Ti, Ge, Sn, Al, Fe, Cr, Nb, Ta, Sb}$; $\text{B}^{\text{VI}} = \text{W, Te}$) кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой $\text{Fd}-3\text{m}$, в элементарной ячейке содержится 72 атома, однако в примитивной ячейке – 18 атомов. Только атомы первичной ячейки способствуют распределению колебательных мод системы. Таким образом, теорией групп для структуры пирохлора допускается 54 нормальные моды.

Кислород (позиция 48f) и M/W или M/Te (позиция 16c) вносят вклад в моды $\text{A}_{2\text{u}} + \text{E}_{\text{u}} + 2\text{F}_{2\text{u}} + 3\text{F}_{1\text{u}} + \text{A}_{1\text{g}} + \text{E}_{\text{g}} + 3\text{F}_{2\text{g}} + 2\text{F}_{1\text{g}}$ и $\text{A}_{2\text{u}} + \text{E}_{\text{u}} + \text{F}_{2\text{u}} + 2\text{F}_{1\text{u}}$ соответственно. В дефектной структуре пирохлора, как было сказано ранее, атомы К могут занимать три кристаллографических позиции 16(d), 8(b) и 32(e). Однако рентгеноструктурные данные показали, что в неупорядоченных дефектных пирохлорных системах ионы К занимают позиции 32e, которые вносят вклад в моды $\text{A}_{2\text{u}} + \text{E}_{\text{u}} + \text{F}_{2\text{u}} + 2\text{F}_{1\text{u}} + \text{A}_{1\text{g}} + \text{E}_{\text{g}} + 2\text{F}_{2\text{g}} + \text{F}_{1\text{g}}$.

Таким образом суммарное неприводимое представление для системы дефектных пирохлоров: $\text{A}_{1\text{g}} + 2\text{A}_{2\text{u}} + 2\text{E}_{\text{u}} + \text{E}_{\text{g}} + 3\text{T}_{2\text{u}} + 4\text{T}_{2\text{g}} + 6\text{T}_{1\text{u}} + 2\text{T}_{1\text{g}}$.

Представления с индексами u не дают вклада в рамановский спектр системы. Принимая во внимание вырожденность активных представлений, мы должны ожидать наблюдения не более 8 полос для систем дефектных пирохлоров.

Для системы KNbTeO_6 мы наблюдаем 12 комбинационных полос с волновыми числами: 834, 808, 700, 639 541, 498, 450, 407, 324, 266, 199 и 151 см^{-1} .

Для системы $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ мы наблюдаем 14 комбинационных полос с волновыми числами: 936, 885, 755, 711, 675, 624, 576, 575, 486, 449, 360, 261, 204, 137 см^{-1} .

Для системы $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ мы наблюдаем 14 комбинационных полос с волновыми числами: 936, 885, 758, 714, 674, 630, 577, 451, 381, 310, 240, 195, 146, 111 см^{-1} .

Дополнительные полосы, непредсказанные теорией групп, объясняются нарушением симметрии из-за беспорядка. Системы KNbTeO_6 , $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ представляют собой системы, в которых ниобий и теллур, титан и вольфрам, железо и вольфрам имеют общее положение с коэффициентом заполнения 0.5:0.5; 0.5:1.5 и 0.33:1.67 соответственно. Таким образом, происходит нарушение вырождения из-за различной природы атомов, занимающих одну позицию в структуре дефектного пирохлора.

На рисунке 26 представлены векторы колебаний октаэдрических единиц M/VO_6 в дефектных пирохлорах с общей формулой $\text{KM}^{(\text{III-V})}\text{V}^{\text{VI}}\text{O}_6$.

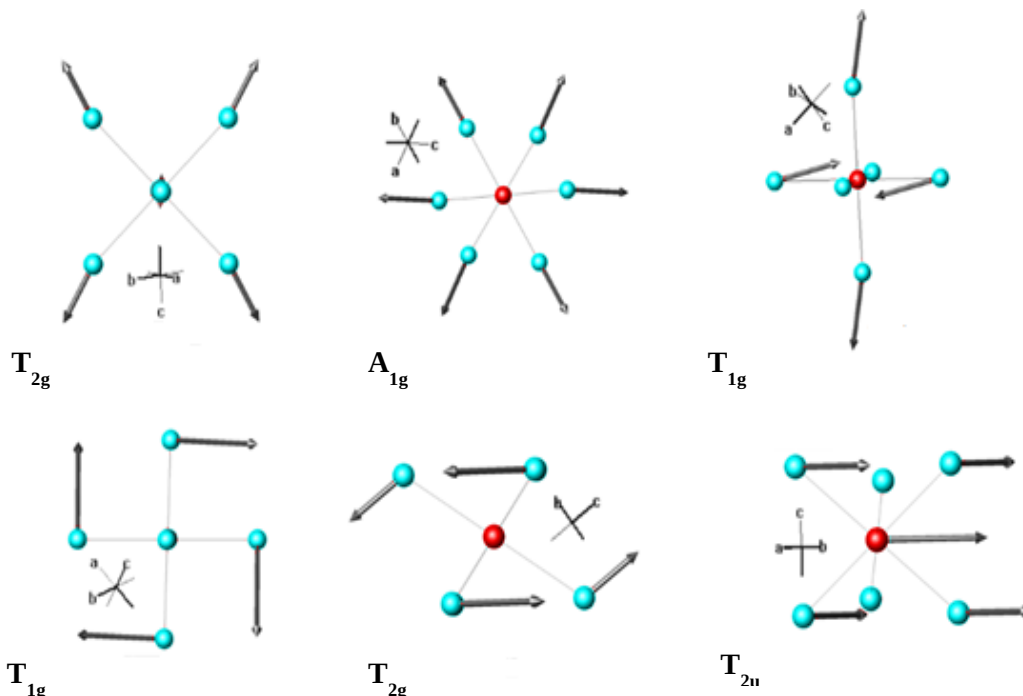


Рисунок 26 – Векторы колебаний октаэдрических единиц M/VO_6 в структуре дефектных пирохлоров с общей формулой $\text{KM}^{(\text{III-V})}\text{V}^{\text{VI}}\text{O}_6$ (голубой – атомы M/VO_6 ; красный – атом кислорода).

Колебания (T_{2g}) – валентные симметричные колебания октаэдрических единиц M/VO_6 . Колебания (A_{1g}) – симметричные растяжения единиц M/VO_6 . Колебания (T_{1g}) – валентные асимметричные колебания октаэдрических единиц M/VO_6 . Колебания (T_{2u}) – поступательные движения октаэдрических единиц M/VO_6 .

На рисунке 27 показано трансляционное движение ионов калия по полостям структуры в дефектных пироклорах с общей формулой $KM^{(III-V)}B^VI O_6$.

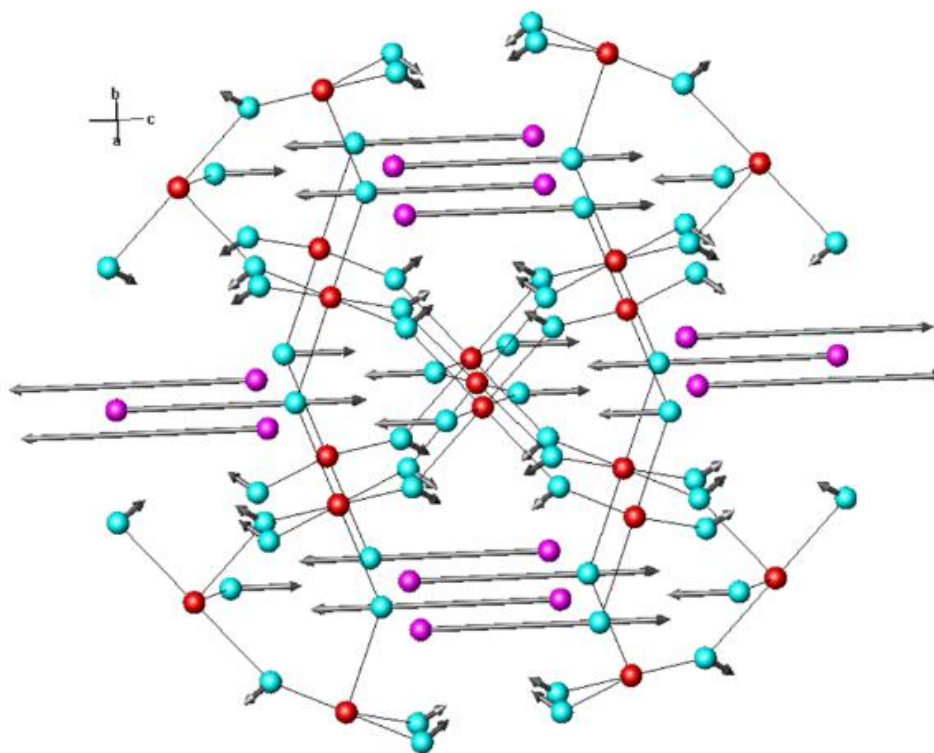


Рисунок 27 – Трансляционное движение ионов калия по полостям структуры в дефектных пироклорах с общей формулой $KM^{(III-V)}B^VI O_6$ в направлении (001) (фиолетовый – атомы калия)

В таблицах 14, 15, 16 приведены экспериментальные и рассчитанные спектры комбинационного рассеяния системы $KNbTeO_6$, $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$, $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ идентифицированные в соответствии с неприводимыми представлениями, которым они принадлежат.

Таблица 14. Экспериментальные и рассчитанные спектры комбинационного рассеяния системы KNbTeO_6 .

№	Экспериментальные, см-1	Расчетные см ⁻¹	Неприводимые представления
1		854.8	
2	834, 808	832.5	T _{2g}
3		819.7	
4	700, 639	751.4	T _{1g}
5	541, 498	507.2	A _{1g}
6		489.2	
7		467.1	
8		444.1	
9	450, 407	438.9	T _{2g}
10	324	366.3	T _{2g}
11	266	290.3	E _g
12		270.4	
13		262.5	
14		215.1	
15		204.7	
16	199	185.2	T _{1g}
17	151	172.8	T _{2g}
18		131.5	
19		127	
20		123.7	

Таблица 15. Экспериментальные и рассчитанные спектры комбинационного рассеяния системы $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$.

№	Экспериментальные, см-1	Расчетные см ⁻¹	Неприводимые представления
1		936.2	
2	936,885	885.2	T _{2g}
3		756.8	
4		715.9	
3	775,711	711.3	T _{1g}
5		679.1	
6	675 624	675.2	A _{1g}
7		630.0	
8		624.0	
9		578.3	
10	576,575	575.9	T _{2g}
11		458.4	
12		486.2	

13		462.5	
14	486,449	449.2	T _{2g}
15		380.7	
16	360	360.2	E _g
17		282.3	
18		240.3	
19		261.9	
20		210.0	
21	261, 204	204.8	T _{1g}
22		142.8	
23	137	137.9	T _{2g}

Таблица 16. Экспериментальные и рассчитанные спектры комбинационного рассеяния системы $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

№	Экспериментальные, см-1	Расчетные см ⁻¹	Неприводимые представления
1		965.5	
2	936,885	885.4	T _{2g}
3		776.2	
4		758.9	
3	714,758	751.3	T _{1g}
5		751.4	
6		674.2	
7		674.0	A _{1g}
8	674, 630	630.5	
9		612.2	
10	576,575	577.7	
11		458.4	
12		450.8	
13		391.2	
14	486,449, 381	381.3	T _{2g}
15		293.5	
16		310.7	
17		252.8	T _{2g}
18	240	240.3	
19		210.4	
20		195.2	
21	195,147	146.8	T _{1g}
22		131.3	
23	111	111.8	T _{2g}

3.4.1 Высокотемпературные спектроскопические исследования

Температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния соединения KNbTeO_6 представлены на рисунке 28.

Спектры были записаны в интервале температур 993–1223 К. Мы наблюдаем 12 комбинационных полос с волновыми числами 834, 808, 700, 639, 541, 498, 450, 407, 324, 266, 199 и 151 см^{-1} .

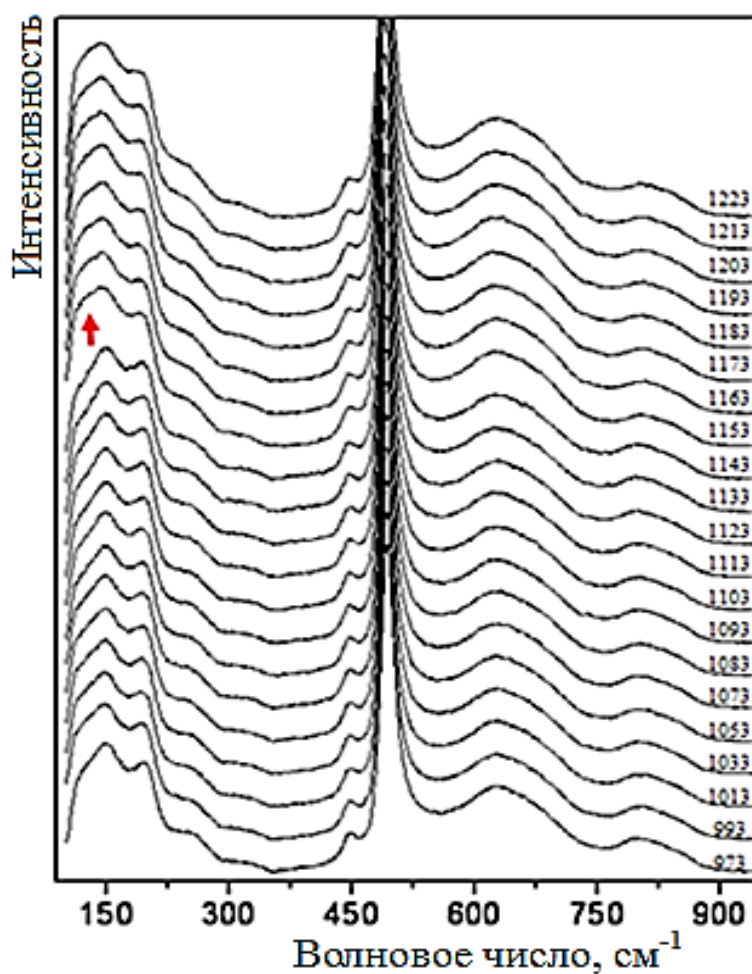


Рисунок 28 – Температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния соединения KNbTeO_6 .

Полосы с волновыми числами $834/808\text{ см}^{-1}$ относятся к симметричным валентным колебаниям октаэдрических единиц Nb/TeO_6 (T_{2g}), вызванные вырожденным беспорядком системы. Полосы с волновыми

числами в диапазоне $540\text{--}770\text{ см}^{-1}$ относятся к асимметричным валентным колебаниям октаэдрических единиц Nb/TeO_6 (T_{1g}), также вызванные вырожденным беспорядком, интенсивная полоса с волновым числом 498 см^{-1} связана с симметричным (A_{1g}) растяжения KO_6 – единиц. Полосы с волновыми числами ниже 455 см^{-1} связаны с изгибными колебаниями звеньев $\text{O--Nb/TeO}_6\text{--O}$, а полосы с волновыми числами ниже 200 см^{-1} связаны с распределением Nb/TeO_6 и K внутри элементарной ячейки.

Температурный диапазон $993\text{--}1223\text{ К}$ был выбран на основе данных дифференциально сканирующей калориметрии (раздел 3.2). При анализе спектров можно отметить, что при повышении температуры мы наблюдаем непрерывное падение интенсивности всех полос, в остальном спектры комбинационного рассеяния KNbTeO_6 существенно не меняются с ростом температуры. Более тщательный анализ спектров показал некоторые незначительные изменения: возникновение боковой полосы с волновым числом около 122 см^{-1} при 1143 К (обозначено красной стрелкой на рисунке 28).

С целью дальнейшего анализа мы пронормировали параметры спектров комбинационного рассеяния, такие как: относительная интенсивность, ширина линии на полувысоте, центр пика для разных температурных значений относительно параметров самой интенсивной полосы с волновым числом 492 см^{-1} .

В таблице 17 представлена температурная зависимость параметров полосы с волновым числом 492 см^{-1} .

На рисунке 29 показана температурная зависимость измененных параметров полос спектра комбинационного рассеяния KNbTeO_6 (нормированные относительно полосы с волновым числом 492 см^{-1}). На рисунке 25 мы видим, что все анализируемые параметры демонстрируют прерывистое поведение в диапазоне температур $1133\text{--}1143\text{ К}$.

Данное наблюдение и возникновение боковой полосы с волновым числом 122 см^{-1} являются убедительными доказательствами того, что в

системе KNbTeO_6 наблюдается фазовый переход в интервале температур 1133– 1143 К. Резкий характер наблюдаемых изменений, указывает на то, что фазовый переход является переходом первого рода.

Таблица 17. Температурная зависимость полосы с волновым числом 492 см^{-1} на спектре комбинационного рассеяния для соединения KNbTeO_6 .

Т (К)	Ширина линии на полувысоте (см^{-1})	Относительная интенсивность I_{492}/I_{143}	Центр пика (см^{-1})
993	22.623	2.402	492.62
1013	22.627	2.415	492.43
1033	22.628	2.416	492.40
1053	22.632	2.453	492.33
1073	22.633	2.437	492.43
1083	22.635	2.505	492.38
1093	22.625	2.499	492.35
1103	22.630	2.545	492.27
1113	22.631	2.520	492.34
1123	22.632	2.478	492.23
1133	22.624	2.509	492.29
1143	22.623	2.462	491.93
1153	23.264	2.052	491.50
1163	23.904	2.023	491.28
1173	23.898	1.992	491.04
1183	24.539	1.969	490.98
1193	24.539	1.913	490.84
1203	24.540	1.905	490.86
1213	24.538	1.881	490.81
1223	24.539	1.873	490.86

При дополнительном повышении температуры наблюдаемые изменения остаются нестабильными до 1183 К. Мы предполагаем, что в интервале температур 1143 и 1183 К идет образование метастабильной фазы. Данный температурный интервал совпадает с температурным интервалом фазового перехода, наблюдаемым на кривой ДСК (раздел 3.2).

Масштабируемый параметр M'

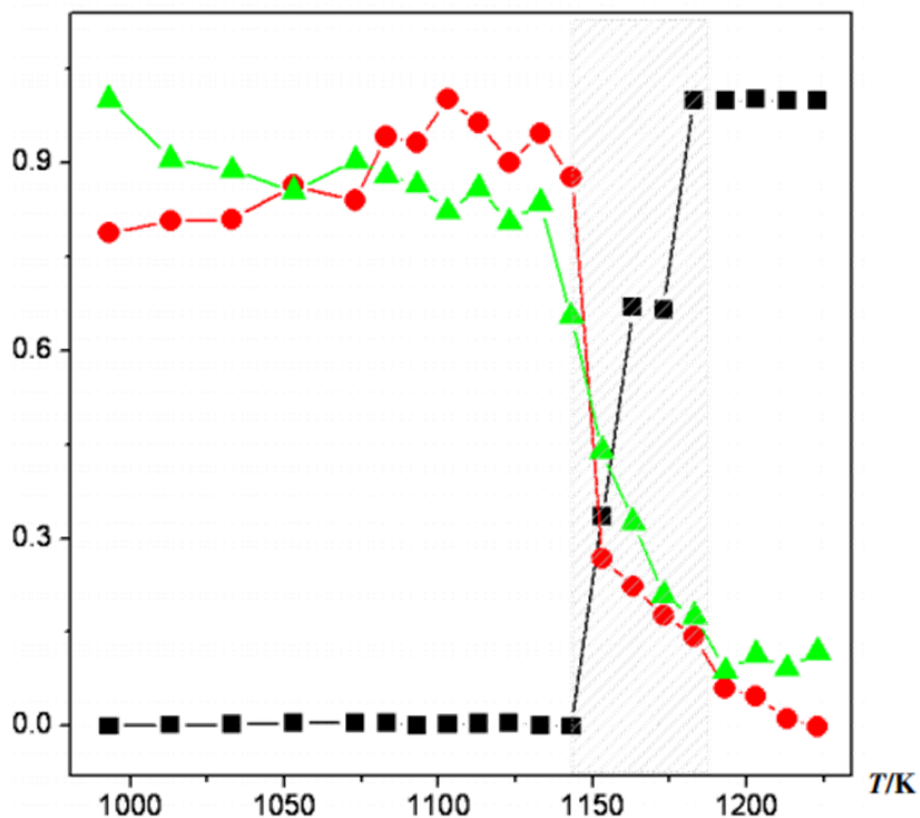


Рисунок 29 – Температурная зависимость измененных параметров M' для KNbTeO_6 (● – относительная интенсивность I_{492} / I_{143} ; ■ – ширина линии на полувысоте; ▲ – центр пика).

3.4.2 Спектроскопические исследования при высоком давлении

Спектры комбинационного рассеяния соединения KNbTeO_6 были получены в диапазоне длин волн от 100 до 900 см^{-1} и диапазоне давлений от 0.1 до 8.4 ГПа, как показано на рисунке 30.

Анализ спектров комбинационного рассеяния показывает уменьшение интенсивности всех полос с ростом давления, что является стандартным поведением спектров комбинационного рассеяния при воздействии давления. Применение давления к системе приводит к уменьшению степени поляризации атомов и увеличению внутреннего беспорядка.

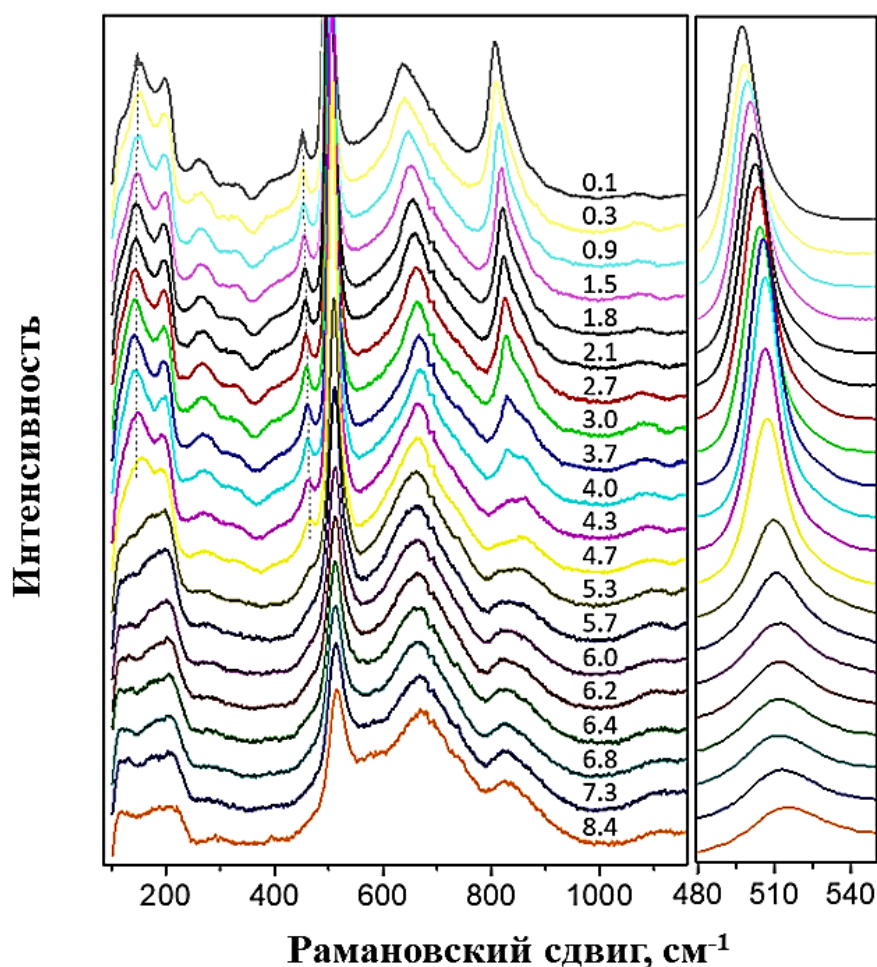


Рисунок 30 – Спектры комбинационного рассеяния KNbTeO_6 , снятые в диапазоне длин волн от 100 до 900 см^{-1} и в диапазоне давлений от 0.1 до 8.4 ГПа.

Также мы можем видеть, что при давлениях около 4.7 ГПа наблюдается резкое уменьшение интенсивности полосы с волновым числом 150 см^{-1} (трансляционное движение ионов калия). Полоса с волновым числом 461 см^{-1} (асимметричные колебания единиц NbTe/O_6) также теряет интенсивность около 4,7 ГПа и после 4.7 ГПа исчезает. Полоса с волновым числом 821 см^{-1} выше 4.7 ГПа, теряя интенсивность, дает начало двум широким менее интенсивным полосам. Также мы можем наблюдать, что сильные изменения происходят с полосами с волновыми числами от 200 до 400 см^{-1} при давлениях выше 4.7 ГПа. Все эти изменения указывают на структурное преобразование, происходящее в соединении KNbTeO_6 при давлении 4.7 ГПа.

Некоторые общие поведения зависимых от давления спектров комбинационного рассеяния могут быть лучше видны на графике зависимости волнового числа от давления (рисунок 31), полученного путем корректировки спектров комбинационного рассеяния с помощью кривых Лоренца. На рисунке 31 показана эволюция волновых чисел наблюдаемых полос соединения KNbTeO_6 в зависимости от давления.

На графике змы можем видеть, что в диапазоне 4.7– 6.0 ГПа происходят сильные изменения в положении большинства наблюдаемых полос, что подтверждает нашу гипотезу о структурном превращении, испытываемом системой KNbTeO_6 при давлении 4.7 ГПа.

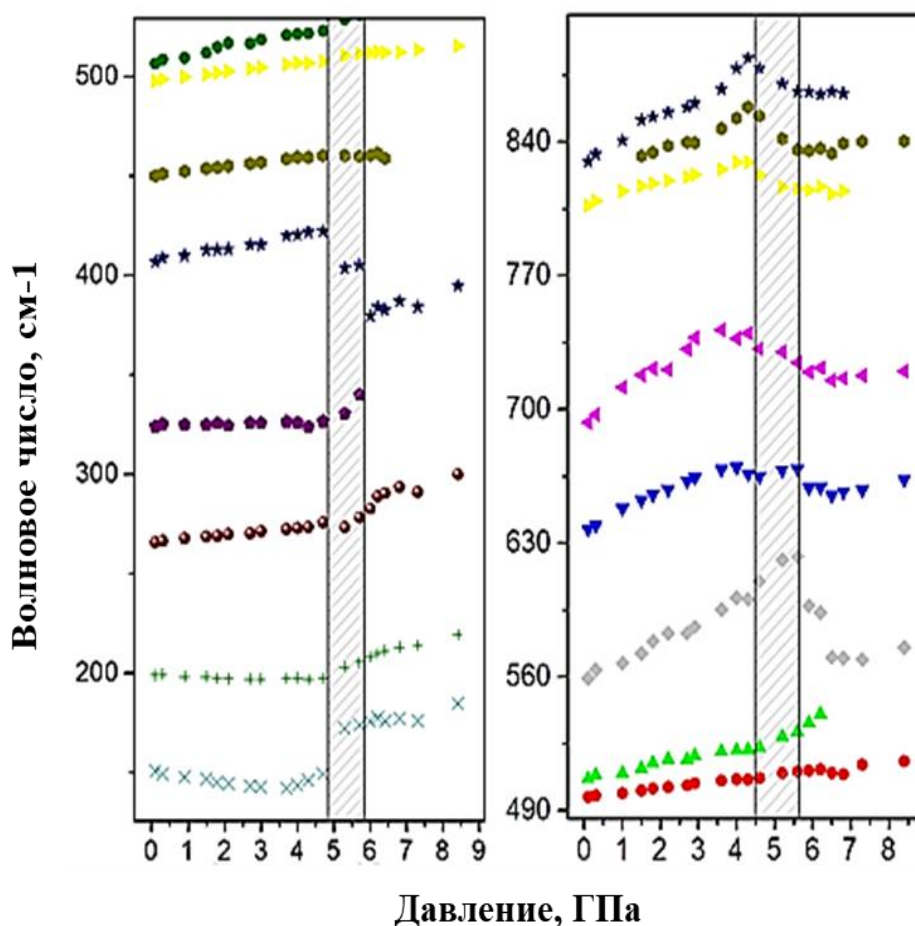


Рисунок 31 – Эволюция волновых чисел наблюдаемых полос соединения KNbTeO_6 в зависимости от давления.

Исчезновение моды при 150 см^{-1} происходит внезапно, как и изменение интегральной интенсивности этой области спектра. Здесь стоит отметить, что данная область волнового числа также претерпевает изменения в фазовом переходе, наблюдаемом при высоких температурах. Однако, с увеличением температуры, наблюдается появление новой рамановской полосы для высокотемпературной фазы KNbTeO_6 . Температура и давление являются термодинамически сопряженными переменными, и их влияние связано с изменением межатомных расстояний. Основное различие между влиянием температуры и давления на систему KNbTeO_6 заключается в том, что изменение температуры вносит ангармонический эффект в систему, в случае сокращения межатомных расстояний создает неустойчивость, которая приводит к исчезновению полос и, вероятно, сопровождается увеличением симметрии системы. Исчезновение моды с волновым числом 150 см^{-1} объясняется сильными сдвигами иона калия вдоль направления (001) с поперечной вибрацией вдоль направления (110) , что в свою очередь вызывает уменьшением параметра решетки, перпендикулярно вибрации в направлении (110) (рисунок 32).

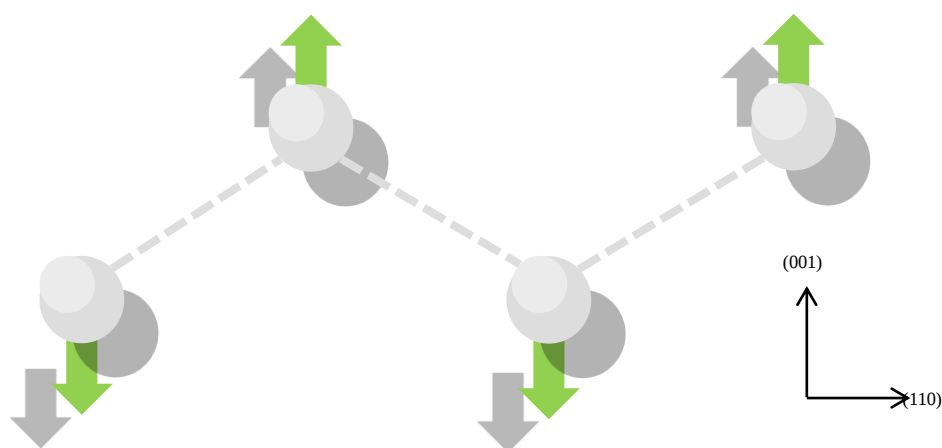


Рисунок 32 – Схематическое изображение сдвига иона калия вдоль направления (001) с поперечной вибрацией вдоль направления (110) .

На рисунке 33 показаны спектры комбинационного рассеяния образца, взятые в процессе декомпрессии. Мы можем видеть, что все изменения, которые претерпевает структура, являются обратимыми, и спектр комбинационного рассеяния восстанавливает свою первоначальную сигнатуру.

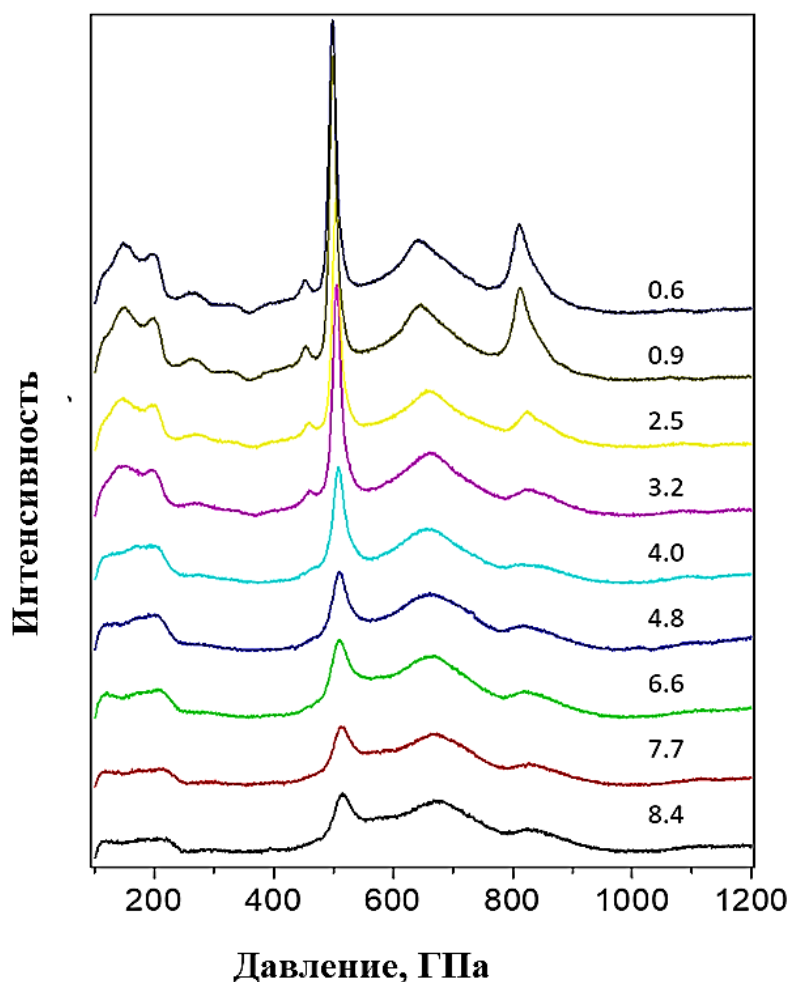


Рисунок 33– Рамановские спектры KNbTeO_6 , полученные в процессе декомпрессии.

Спектры комбинационного рассеяния соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ были получены в диапазоне длин волн от 100 до 1050 см^{-1} и диапазоне давлений от 0.3 до 9 ГПа (рисунок 34).

Анализ спектров показывает исчезновение полосы с волновым числом 486 см^{-1} (асимметричные колебания октаэдрических единиц Ti/WO_6) при повышении давления с 4.6 ГПа до 6.0 ГПа. Кроме того, полоса с волновым

числом 204 см^{-1} , связанная с изгибными колебаниями звеньев $\text{O}-\text{Ti}/\text{W}-\text{O}$, постепенно теряет интенсивность и при значении давления 6 ГПа исчезает. Также мы наблюдаем, что полосы комбинационного рассеяния с волновыми числами более 500 см^{-1} претерпевают непрерывное уширение на протяжении всего процесса сжатия.

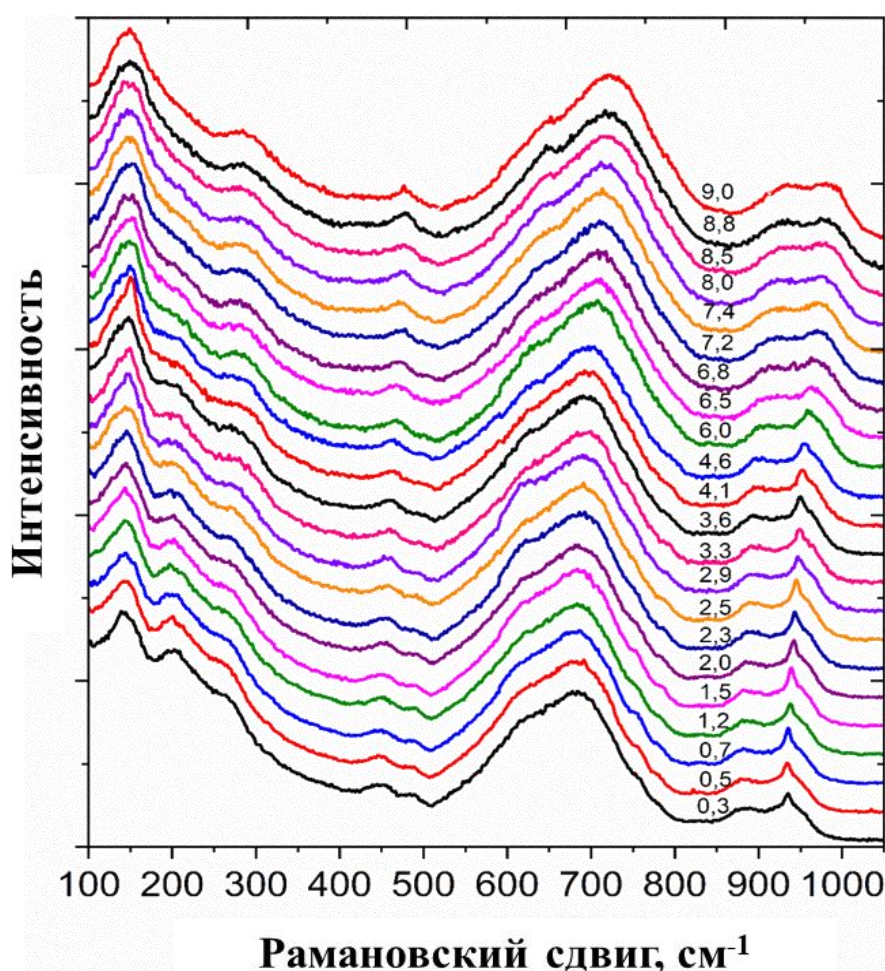


Рисунок 34 – Спектры комбинационного рассеяния соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ в диапазоне волновых чисел $100\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, измеренные при различных значениях давления от 0,3 ГПа до 9,0 ГПа в процессе сжатия.

На графике зависимости волнового числа от давления (рисунок 31) мы можем видеть, что в диапазоне 4.7– 6.0 ГПа происходят сильные изменения в положении большинства наблюдаемых полос.

Экспериментальные данные хорошо описывались прямыми линиями (сплошные линии на рисунке 35). Линейная аппроксимация проводилась по уравнению:

$$\omega(P) = \omega_0 + \alpha \cdot P \quad (7)$$

Значения ω_0 и $\alpha = d\omega/dP$ приведены в таблице 18.

Таблица 18. Волновые числа (ω_0) и коэффициенты ($\alpha = d\omega/dP$) изменения волновых чисел с ростом давления (0.3– 4.6 ГПа и 6.0– 9.0 ГПа) соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$.

0.3 – 4.6 ГПа		6.0 – 9.0 ГПа	
m_0 (см ⁻¹)	α (см ⁻¹ /ГПа)	ω_0 (см ⁻¹)	α (см ⁻¹ /ГПа)
137.9	1.10	142.8	0.80
204.8	1.47	210.0	0.02
261.9	4.78	282.3	1.53
360.2	6.17	380.7	3.25
449.2	2.97	462.5	3.82
486.2	2.65	—	—
575.9	0.67	578.3	7.71
624.0	0.84	630.0	5.68
675.2	– 1.24	679.1	9.16
711.3	– 1.46	715.8	10.44
755.0	– 2.79	756.7	11.01
885.2	4.82	912.3	6.74
936.2	5.25	964.6	6.79

На рисунке 35(а) представлена эволюция волновых чисел с ростом давления для области 100– 550 см⁻¹, а на рисунке 35 (б) для области 550– 1000 см⁻¹. Полосы с волновыми числами ниже 550 см⁻¹ имеют $d\omega/dP > 0$,

что указывает на то, что моды претерпевают сдвиги в сторону более высоких волновых чисел, т. е. подвергаются упрочнению. Полоса с волновым числом 137 см^{-1} претерпевает небольшой скачок в своем значении $d\omega/dP$ после 6,0 ГПа, который связан с трансляционным движением ионов калия по полостям структуры. Полосы комбинационного рассеяния с волновыми числами 204 см^{-1} , 261 см^{-1} и 360 см^{-1} , которые связаны с изгибными колебаниями звеньев O–Ti/W–O, претерпевают значительное изменение своих значений $d\omega/dP$ после 6.0 ГПа: значения $d\omega/dP$ становятся меньше после 6.0 ГПа.

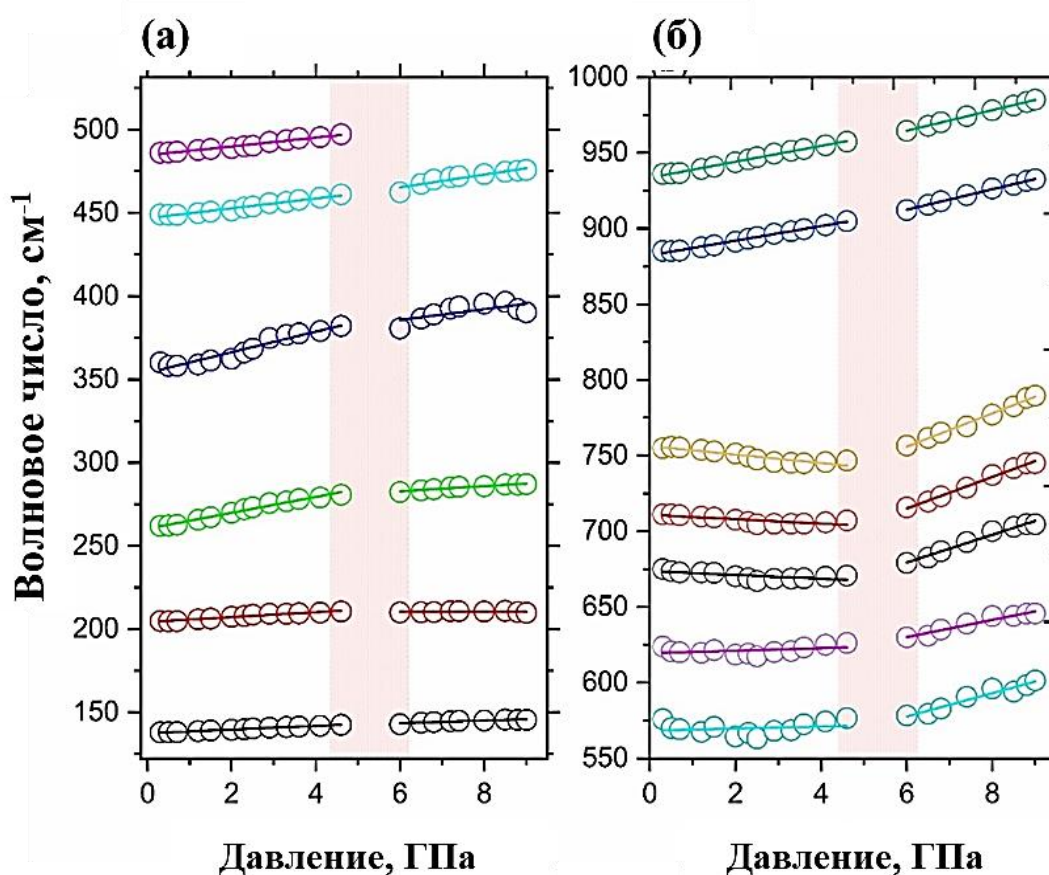


Рисунок 35— Зависимость волнового числа от давления романовских спектров соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$

Полоса с волновым числом 449 см^{-1} , также связанная с изгибными колебаниями звеньев O–Ti/W–O, является единственной модой в этой области, у которой значение $d\omega/dP$ увеличивается после 6,0 ГПа. Полоса с

волновым числом 482 см^{-1} линейно уменьшается с ростом давления, и исчезает после 4.6 ГПа.

Полосы с волновыми числами 576 см^{-1} и 624 см^{-1} демонстрируют $d\omega/dP > 0$ до 4.6 ГПа, данные моды медленно смещаются к более высоким волновым числам по мере увеличения давления в системе. Однако после 6.0 ГПа значение $d\omega/dP$ демонстрирует резкий скачок, так что после 6.0 ГПа скорость смещения данных полос к более высоким волновым числам увеличивается.

Полосы с волновыми числами 675 см^{-1} , 711 см^{-1} и 755 см^{-1} демонстрируют $d\omega/dP < 0$, указывая на то, что полосы смещаются в сторону меньших волновых чисел при сжатии, что представляет необычное явление, поскольку давление действует на уменьшение межатомных расстояний, и мы ожидали, что эти полосы станут более жесткими с давлением, т. е. сместятся в сторону высоких волновых чисел. После 6.0 ГПа полосы резко меняют свое поведение, показывая $d\omega/dP > 0$. От 6.0 ГПа и далее наблюдается, что поведение этих режимов противоречит поведению, наблюдаемому ниже 6.0 ГПа - полосы смещаются в сторону высоких волновых чисел.

Полосы с волновыми числами 885 см^{-1} и 936 см^{-1} также показывают $d\omega/dP > 0$ до давления 4.6 ГПа, что означает, что эти моды смещаются в сторону более высоких волновых чисел при сжатии, и такое поведение сохраняется после 6.0 ГПа, но уже с более высокой скоростью, так как $d\omega/dP$ показывает скачок своего значения от этой точки давления и далее.

Наблюдается, что все полосы комбинационного рассеяния претерпевают разрывы между 4.6 ГПа и 6.1 ГПа, причем некоторые из них более резкие, а другие более плавные, что свидетельствует о фазовом переходе в системе $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ в указанном диапазоне давлений.

На рисунке 36 представлены спектры комбинационного рассеяния, полученные в процессе декомпрессии. Можно заметить, что все изменения, претерпеваемые структурой в процессе сжатия, обратимы, спектр комбинационного рассеяния восстанавливает свою форму.

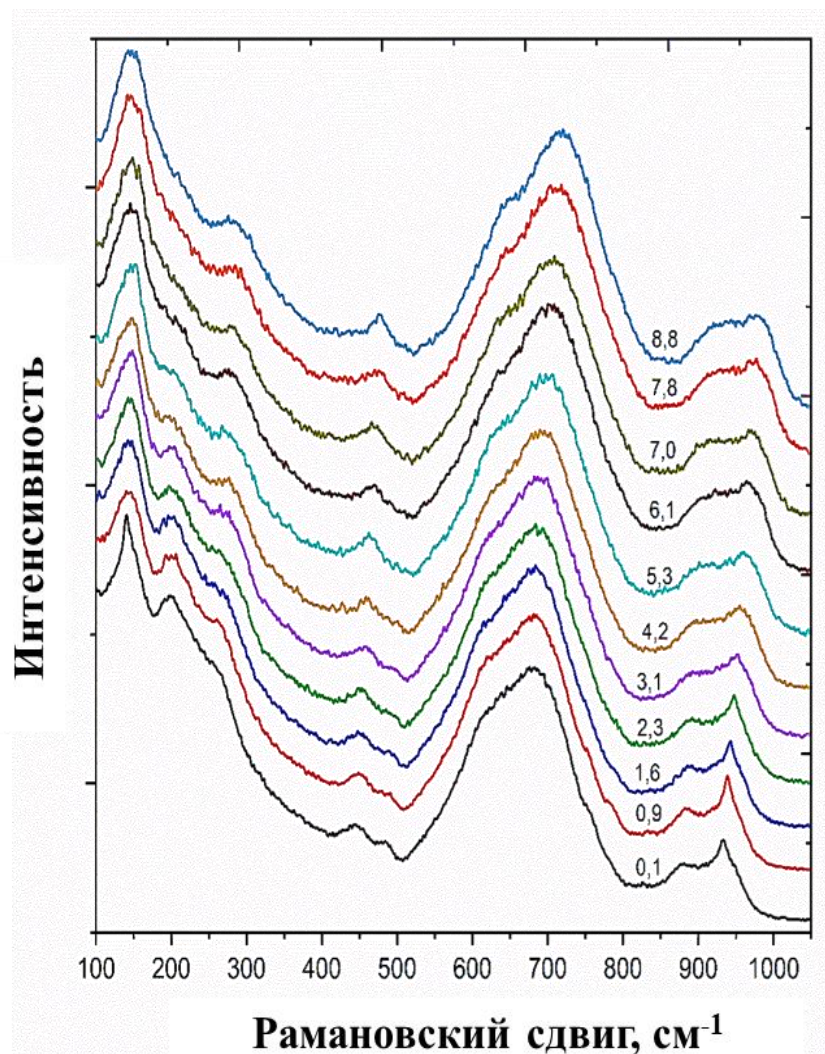


Рисунок 36 – Спектры комбинационного рассеяния в процессе декомпрессии для соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$

Спектры комбинационного рассеяния соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ были получены в диапазоне длин волн от 100 до 1050 см^{-1} и диапазоне давлений от 0.1 до 9.2 ГПа (рисунок 37).

При анализе спектров не наблюдается существенных изменений полос комбинационного рассеяния.

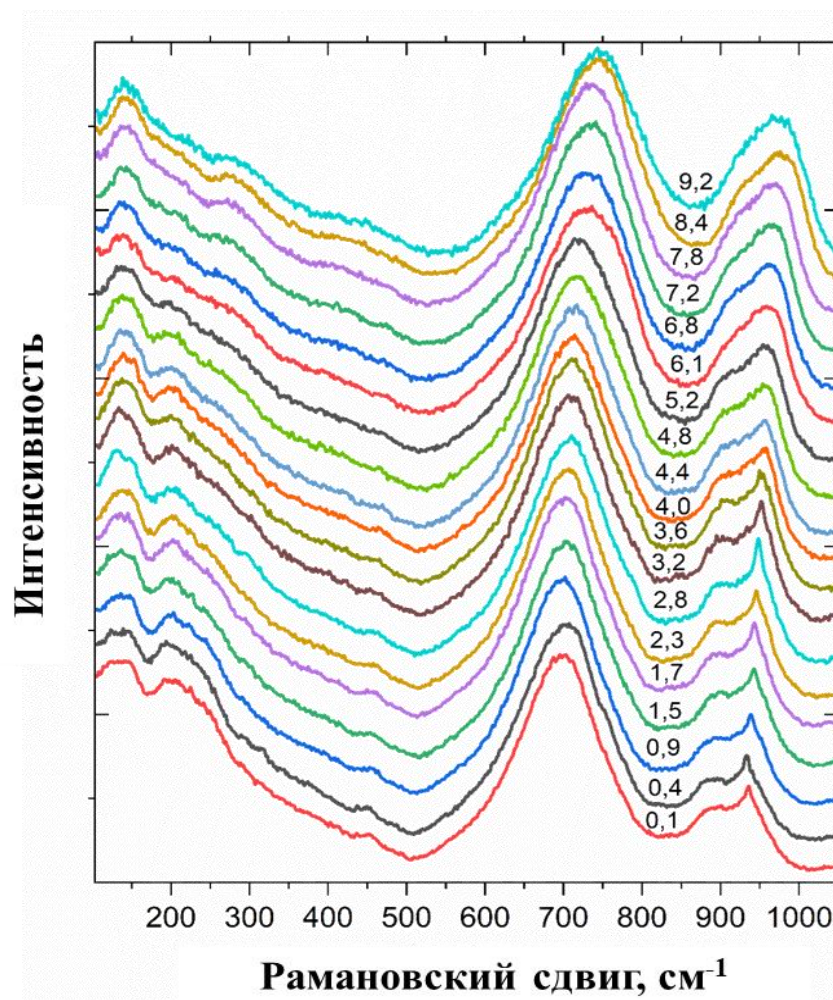


Рисунок 37 – Спектры комбинационного рассеяния соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ в диапазоне волновых чисел $100\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, измеренные при различных значениях давления от 0,1 ГПа до 9,2 ГПа в процессе сжатия.

На графике зависимости волнового числа от давления (рисунок 38) мы можем видеть, что в диапазоне 4.6– 6.1 ГПа происходят сильные изменения в положении большинства наблюдаемых полос.

Экспериментальные данные хорошо описывались прямыми линиями (сплошные линии на рисунке 34). Линейная аппроксимация проводилась по уравнению:

$$\omega(P) = \omega_0 + \alpha \cdot P \quad (8)$$

Значения ω_0 и $\alpha = d\omega/dP$ приведены в таблице 19.

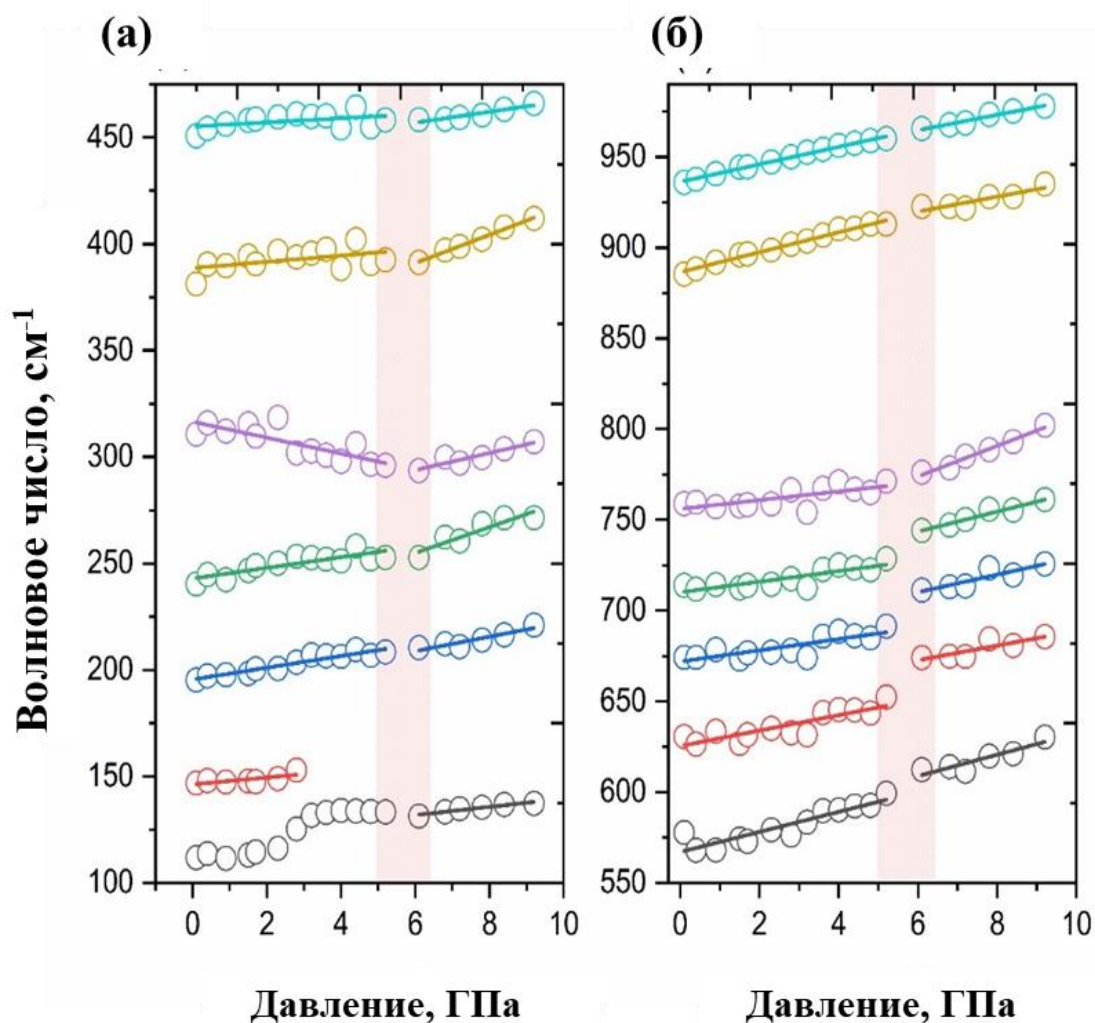


Рисунок 38 – Зависимость волнового числа от давления для наблюдаемых рамановских спектров в кристалле $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ во время эксперимента по сжатию.

Таблица 19. Волновые числа (ω_0) и коэффициенты ($\alpha = d\omega/dP$) изменения волновых чисел с ростом давления (0.1– 5.2 ГПа и 6.1– 9.2 ГПа) соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

0.1 – 5.2 ГПа		6.1 – 9.2 ГПа	
ω_0 (см ⁻¹)	α (см ⁻¹ /ГПа)	ω_0 (см ⁻¹)	α (см ⁻¹ /ГПа)
111.8	--	131.3	1.92
146.8	1.62	--	--

195.2	2.75	210.4	3.37
240.3	2.51	252.8	6.08
310.7	– 3.74	293.5	4.01
381.3	1.46	391.2	6.66
450.8	0.96	458.4	2.56
577.7	5.53	612.2	5.88
630.5	4.25	674	4.04
674.2	3.10	711.3	4.83
713.8	2.92	744.1	5.50
758.9	2.41	776.2	8.42
885.4	5.49	922.6	4.12
935.9	4.82	965.5	4.25

Тщательный анализ спектров показывает исчезновение полосы с волновым числом 147 см^{-1} (изгибные колебания звеньев O– F/W – O) при повышении давления с 2.8 ГПа до 3.2 ГПа, что указывает на изменение симметрии системы. Кроме того, можно наблюдать, что полосы комбинационного рассеяния с волновыми числами более 500 см^{-1} претерпевают непрерывный сдвиг в сторону более высоких волновых чисел на протяжении всего процесса сжатия. Также с повышением давления наблюдается постепенное уширение полос комбинационного рассеяния в области волновых чисел выше 500 см^{-1} и уменьшение интенсивностей. Также можно отметить, что полосы с волновыми числами 195 и 240 см^{-1} постепенно теряют интенсивность до 5.2 ГПа.

Полосы с волновыми числами 195 см^{-1} , 240 см^{-1} , 381 см^{-1} и 451 см^{-1} , связанные с изгибными колебаниями звеньев $\text{O}-\text{F/W}-\text{O}$, демонстрируют $d\omega/dP > 0$, т. е. они непрерывно и линейно сдвигаются в сторону более высоких волновых чисел до 5.1 ГПа , что указывает на непрерывное упрочнение данных полос. Непрерывное упрочнение сохраняется после 5.1 ГПа , после 5.1 ГПа скорость смещения увеличивается с более высокими значениями $d\omega/dP$, как видно из Таблицы 19. Напротив, полоса с волновым числом 311 см^{-1} демонстрирует $d\omega/dP < 0$ в диапазоне давлений $0.1\text{--}5.2\text{ ГПа}$, то есть смещается в сторону меньших волновых чисел при сжатии, что представляет необычное явление, поскольку давление действует на уменьшение межатомных расстояний. С 6.1 ГПа данная полоса начинает смещаться в сторону более высоких волновых чисел непрерывно и линейно с изменением давления.

Для области больших волновых чисел, показанных на рисунке 39, мы можем видеть, что все семь мод выше 550 см^{-1} , связанные с изгибом и растяжением октаэдрических единиц Fe/WO_6 , имеют $d\omega/dP > 0$, то есть претерпевают постоянное смещение к более высоким волновым числам, демонстрируя прерывистое поведение выше и ниже 5.2 ГПа , с высокой скоростью затухания после 6.1 ГПа . Кроме того, отмечается, что полосы с исходными центрами 630 см^{-1} , 674 см^{-1} и 714 см^{-1} , помимо изменения своего коэффициента давления α , также демонстрируют значительный скачок центров волновых чисел при повышении давления от 5.2 ГПа до 6.1 ГПа .

Полосы с волновыми числами 630 см^{-1} и 674 см^{-1} связаны с изгибом и растяжением октаэдрических единиц Fe/WO_6 , поэтому мы можем сделать вывод, что влияние давления, вероятно, увеличивает искажение октаэдров и приводит к изменению углов между связями $\text{Fe}/\text{W}-\text{O}$. С другой стороны, моды выше 700 см^{-1} связаны с растяжением связей $\text{Fe}/\text{W}-\text{O}$, поэтому основное влияние давления на эти моды заключается в непрерывном изменении межатомных расстояний

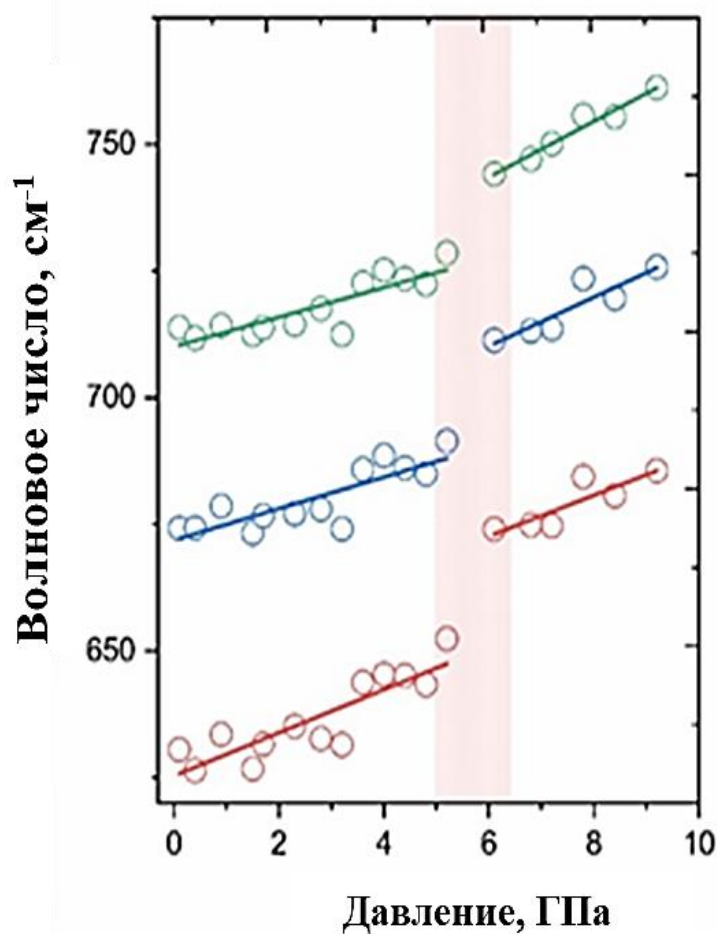


Рисунок 39 – Эволюция волнового числа в зависимости от давления для полос с волновыми числами 630 см^{-1} , 674 см^{-1} и 714 см^{-1} .

Наблюдается, что все полосы комбинационного рассеяния претерпевают разрывы между 5 ГПа и 6.1 ГПа, причем некоторые из них более резкие, а другие более плавные, что свидетельствует о фазовом переходе в системе $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ в указанном диапазоне давлений.

На рисунке 40 показаны спектры комбинационного рассеяния $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, полученные в процессе декомпрессии. Видно, что все структурные изменения, происходящие в процессе сжатия, обратимы, спектр восстанавливает свою первоначальную сигнатуру.

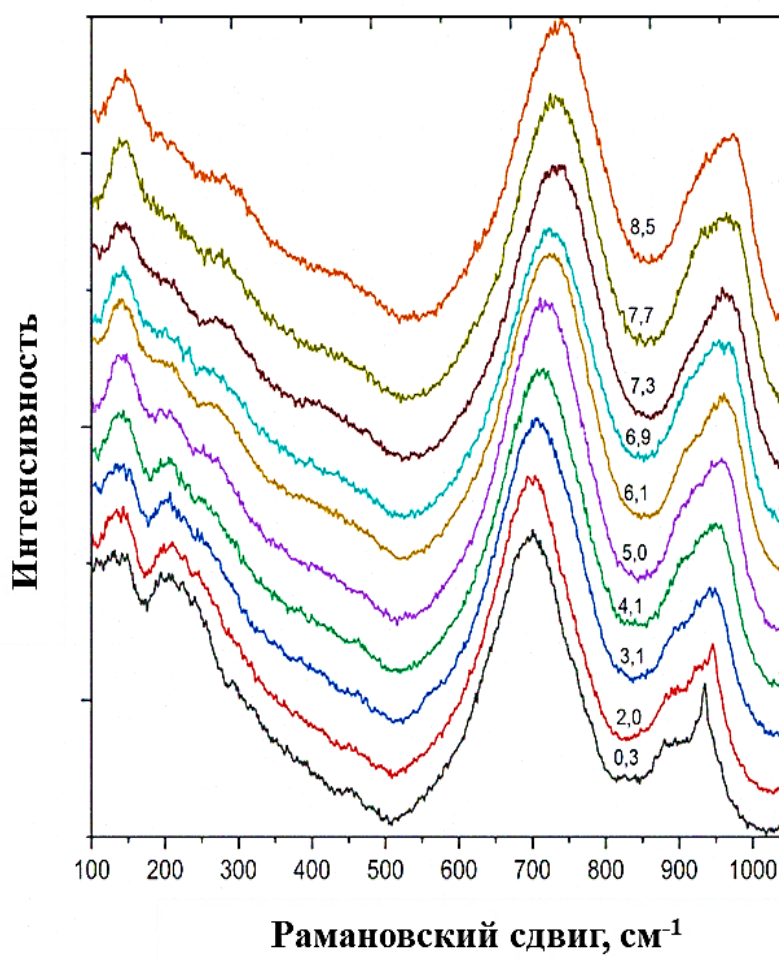


Рисунок 40– Спектры комбинационного рассеяния в процессе декомпрессии для соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

3.5. Выводы по Главе 3

Как было отмечено в Главе 1, наиболее исследованной областью соединений со структурой дефектного (β – пирохлора) является группа соединений с общей формулой $\text{KM}^{\text{V}}\text{WO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$). Размещение в позиции М катионов в степенях окисления 5 + ($\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$) в сочетании с катионом W^{6+} в позиции В со схожими ионными радиусами ($\sim 0.58\text{--}0.6 \text{ \AA}$) является одним из самых стабильных сочетаний и приводит к формированию большого числа соединений со структурой дефектного β – пирохлора состава AMVO_6 .

Целью данной диссертационной работы было определение структурных особенностей и свойств соединений со структурой дефектного

β - пирохлора состава $AMBO_6$ при замене катиона в позиции В и замены катиона в позиции М:

В первом варианте мы заменили катион W^{6+} на катион Te^{6+} при сохранении катионов $5 + (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sb^{5+})$ в позиции М (оценка влияния природы катиона $6+$ в позиции В при сохранении соотношения ионных радиусов и соотношения заселенности $0,5:0,5$ (М:В) на структурные особенности и свойства соединений состава $KM^V TeO_6$ ($M^V = Nb, Ta, Sb$).

Во втором варианте мы заменили катион в позиции М при сохранении катиона W^{6+} в позиции В. Мы исследовали влияние природы катионов со степенью окисления $+4$ ($Ge^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}$) и $+3$ ($Al^{+3}, Fe^{+3}, Cr^{+3}$) на структурные особенности и свойства соединений состава $KM^{IV}_{1/2}W_{3/2}O_6$ ($M^{IV} - Ge, Ti, Sn$), $KM^{III}_{1/3}W_{5/3}O_6$ ($M^{III} - Al, Fe, Cr$).

Как показали наши исследования, замена катион W^{6+} на катион Te^{6+} при сохранении катионов $5 + (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sb^{5+})$ в позиции М при сохранении соотношения ионных радиусов и соотношения заселенности $0,5:0,5$ не оказывает влияния на структуру соединений – структура остается стабильной. Фазовый переход, связанный с перемещениями ионов К в полостях структуры, не оказывает влияния на структуру. Было показано, что атомы щелочного элемента в структуре дефектного пирохлора занимают кристаллографические позиции 32e (x, x, x), 8b (3/8, 3/8, 3/8) и 16d (1/2, 1/2, 1/2) соответственно. Следовательно, для пирохлоров возможен полиморфизм, связанный с изменением позиции атома К. Трехмерный каркас, образованный связанными октаэдрами $[(M/V)O_6]$, достаточно жесткий, и размер полости, где располагаются щелочные элементы, практически не меняется, что приводит к большой подвижности атомов щелочных элементов. Согласно нашим исследованиям катион К в структуре $KNbTeO_6$ занимает позицию 8b. Влияние температуры и давления приводит к росту теплового параметра атома К, при котором он перемещается из узла 8b в центр полости с высокой степенью теплового движения в независимо уточняемый узел 32e.

Поведение соединений $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) в условиях высоких температур аналогично поведению большинства соединений структуры дефектного пирохлора [88– 96], за исключением локальных особенностей, присущих отдельным представителям ряда.

По результатам наших исследований, соединение KNbTeO_6 как каркасная кристаллическая структура в высокотемпературной области относится к слаборасширяющимся материалам с изотропным термическим расширением, демонстрирующая классическое поведение зависимости параметров элементарных ячеек кристаллов кубической сингонии от температуры. Параметр элементарной ячейки (a) равномерно возрастает (рисунок 41).

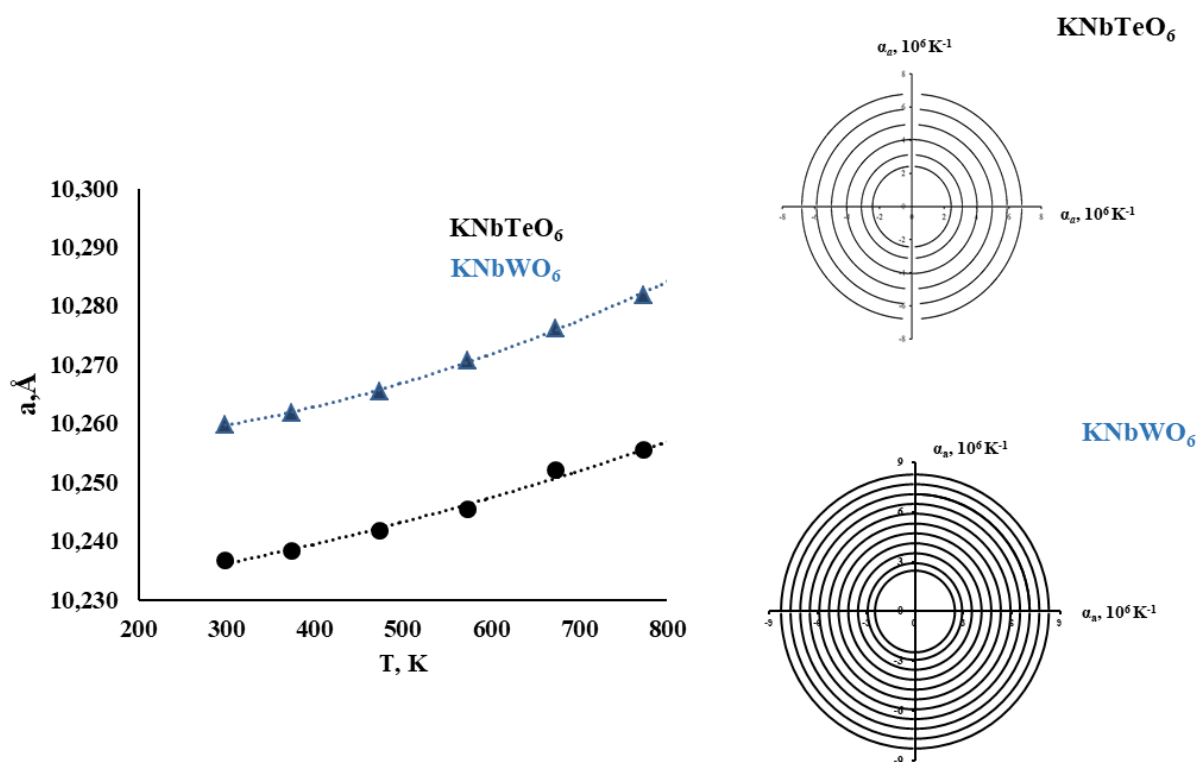


Рисунок 41 – Температурная зависимость параметров элементарных ячеек и фигуры теплового расширения соединений KNbTeO_6 и KNbWO_6 .

Среднее значение коэффициента термического расширения в интервале температур 25–900K составляет $5.0 - 6.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, что сопоставимо

с коэффициентом термического расширения (Таблица 20) большинства соединений пироклорной структуры [97–101].

Таблица 20. Среднее значение коэффициента термического расширения в интервале температур 25–900K для соединений со структурой дефектного пироклора.

Соединение	$\alpha/(\times 10^6 \text{K}^{-1})$
KSbWO ₆	5.32
CsTaWO ₆	5.99
KNbTeO ₆	5.06
Bi _{1,5} Mg _{0,75} Ta _{1,5} O _{6,75}	5.60
Bi _{1,5} Mg _{0,75} Nb _{1,5} O _{6,75}	6.40
Bi _{1,5} Ni _{0,75} Ta _{1,5} O _{6,75}	6.06

При исследовании соединений состава $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr) мы наблюдаем аномальное поведение систем при воздействии температуры и давления. В области комнатных температур соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ демонстрируют фазовый переход. По данным рентгеноструктурного анализа структура соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ была определена как кубическая с пространственной группой Fd– 3m. Анализ рентгенограмм в интервале температур 173– 773K в рамках кубической сингонии с пространственной группой Fd– 3m не показывает лишних рефлексов, полученные параметры элементарных ячеек свидетельствуют о полной структурной аналогии соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ и его принадлежности к структурному типу дефектного пироклора с пространственной группой Fd– 3m. Однако на кривой температурной зависимости параметров элементарной ячейки мы видим нетипичное поведение соединений данного класса– в

области 273 – 523K ($\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$) и 248 – 448K ($\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$) с ростом температуры параметр элементарной ячейки (a) уменьшается. На кривой температурной зависимости теплоемкости мы также наблюдаем фазовый переход в температурной области 310 – 500K для соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, характеризующийся мощным эндотермическим эффектом. Также спектры комбинационного рассеяния снятые в интервале давлений 0.1 – 9.2 ГПа демонстрируют фазовый переход в интервале температур 4.6 – 6.1 ГПа ($\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$) и 5.0 – 6.1 ГПа ($\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$), что соответствует температурному интервалу $\sim 250 - 523$ К ($\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$) и $\sim 350 - 550$ К ($\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$).

Особенностью соединений со структурой дефектного пирохлора состава AMBO_6 является наличие трехмерного каркаса структуры, построенного из M/VO_6 октаэдров, соединенных вершинами и формирующими каналы, в которых локализуются атомы щелочных элементов. Равная заселенность атомов М и В в одной кристаллографической позиции с соблюдением внутреннего разупорядочения системы обеспечивает жесткость каркаса и стабильность структуры.

Таким образом, одним из основных определяющих факторов устойчивости соединений AMBO_6 структурного типа дефектного пирохлора является соотношение заселенности атомов М и В, находящихся в одной кристаллографической позиции и природа данных атомов. Пирохлоры с общей формулой $\text{KM}^{(\text{III}-\text{V})}\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_6$, реализующие сочетание катионов +4 и +6, +3 и +6 ($\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$) в позиции М/В, физические параметры, которых различаются сильнее, чем для 5+ и 6+ (KNbTeO_6), приводят к заметным и серьезным искажениям кристаллической решетки. В таких соединениях для сохранения электронейтральности структуры соотношение катионов в позиции М/В отклоняется от 1:1. Полиморфное превращение, наблюдаемое в системах $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, по нашим предположениям, сопровождается искажением ячеек каркаса с помощью

изменения углов между связями без нарушения типа сочленения ячеек и является фазовым переходом 1-го рода (рисунок 42).

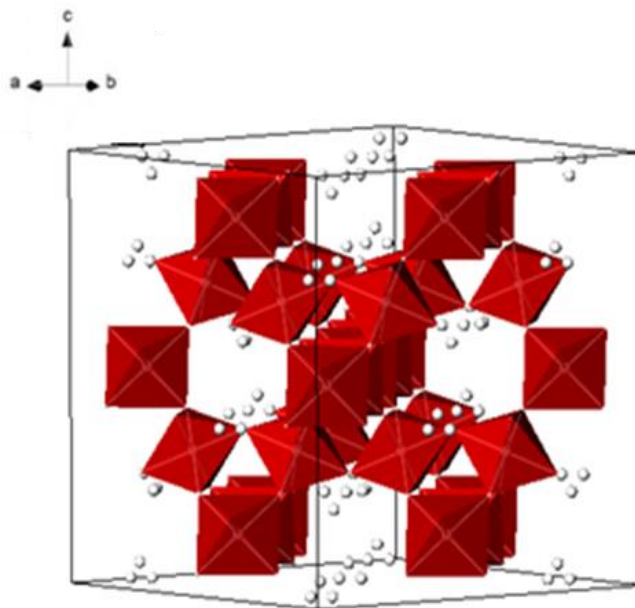


Рисунок 42 – Структура дефектного пироклора $AMBO_6$
(красные октаэдры – октаэдры M/VO_6 , белые круги – атомы A).

Каркасные конструкции пироклорного типа, построенные из многогранников с общими ребрами и гранями, являются жесткими и любое вращение многогранников затруднено. Увеличение внутреннего беспорядка системы за счет разной заселенности, позволяет октаэдрическим единицам, образованным атомами M и B, становится более подвижным, что в свою очередь может приводить к коллапсу структуры, а может дать возможность наблюдать интересные свойства, позволяющие исследовать взаимосвязь между структурой и свойствами материалов и оптимизировать их для конкретного применения.

Глава 4 Прикладные исследования соединений со структурой пирохлора. Медицинский аспект

Одной из актуальнейших задач современного российского здравоохранения (ветеринарии) является создание и развитие отечественного производства современных высокоэффективных антибактериальных и противопаразитарных препаратов. Рынок характеризуется высокой потребностью в препаратах данного профиля. Каждая вспышка заболеваний животных приводит к серьезному экономическому ущербу и несет в себе угрозы не только для развития животноводства, но и для населения: более 80% инфекционных заболеваний являются общими для человека и животных.

В настоящее время рынок противопротозойных фармацевтических препаратов разнообразен. Однако, практически все известные и применяемые препараты имеют ряд серьезных недостатков: узкий спектр действия, пагубное воздействие на организм. Следовательно, поиск универсального и безопасного препарата продолжается и является весьма актуальной задачей.

Практически все противопротозойные препараты оказывают ряд отрицательных побочных действий на организм, включая общую интоксикацию организма продуктами распада паразитов и простейших. Включение в состав противопротозойных препаратов биосовместимой матрицы существенно снижает отрицательное воздействие препарата. В качестве такой биосовместимой матрицы могут выступать— пористые энтеросорбенты, которые не только обеспечивают связывание и доставку активной субстанции лекарственного препарата, но и являются составной частью терапии, конечной целью которой является прекращение действия токсинов различного происхождения и их элиминация из организма.

Полисурьмяная кислота со структурой минера пирохлора выступает в качестве перспективной субстанции для создания противопротозойного

препарата. В качестве биосовместимой матрицы выступает гидролизированный лигнин.

Для приготовления активной субстанции к полисурьмяной кислоте при постоянном перемешивании добавляют водный раствор однозамещённого фосфата натрия и водный раствор лигнина, проводят реакцию сополимеризации в течении 8– 14 часов, приливают к полученному гелю дистиллированную воду до доведения $pH=1$, готовят апплицирующий раствор, для чего к дистиллированной воде прибавляют углекислый натрий и хлористый натрий, после чего в емкость к активной субстанции порциями добавляют апплицирующий раствор при перемешивании, затем верхний слой раствора удаляют, а осадок сушат при температуре $25^{\circ}C$, при этом используют следующее соотношение компонентов, масс. %: полисурьмяная кислота — 30,3; однозамещённый фосфат натрия — 13; лигнин — 23,4; углекислый натрий — 7,6; хлористый натрий — 5,4; дистиллированная вода — 20,3; для получения полисурьмяной кислоты к 30,3 % оксида сурьмы (III) добавляют 67,7% дистиллированной воды, после чего смесь нагревают при $100^{\circ}C$ в реакторе из нержавеющей стали при атмосферном давлении, затем реакционную смесь промывают дистиллированной водой до достижения промывных вод $pH = 6$ и высушивают при температуре $20^{\circ}C$; получение раствора однозамещённого фосфата натрия осуществляют путем растворения 13% однозамещённого фосфата натрия в 87% дистиллированной воды при $20^{\circ}C$; получение раствора лигнина осуществляют путем растворения 23,4% лигнина в 76,6% дистиллированной воды при $20^{\circ}C$.

Лекарственный препарат представляет собой полученный совместной поликонденсацией продуктов гидролиза трехоксида сурьмы и лигнина (который выступает в роли биосовместимой матрицы), мелкокристаллический сорбент, действие которого избирательно направлено на подавление жизнедеятельности возбудителей инфекционных заболеваний, таких как бактерии, грибы, простейшие, вирусы, за счет сочетания противомикробного и адсорбционного действия.

Механизм противомикробного действия лекарственного препарата состоит в том, что, он приводит к подавлению инфекционной активности возбудителей за счет подавление синтеза нуклеиновых кислот и соответствующих им белков, которые используются организмом паразита и нарушение синтеза клеточной стенки микроорганизмов, паразитов и простейших посредством ингибирования синтеза пептидогликана при воздействии сурьмы. Биосовместимая матрица, в роли которой выступает молекула лигнина, обеспечивает сорбцию (связывание) и выведение из организма токсичных продуктов распада возбудителя. Лигнин является природным этеросорбентом, обладающий высокой биосовместимостью (не вызывает побочных клинических проявлений и индуцирует клеточный или тканевой ответ, необходимый для достижения оптимального терапевтического эффекта) и хорошей сорбционной емкостью.

Предлагаемый лекарственный препарат на основе соединения сурьмы с биосовместимой матрицей с помощью предлагаемого способа осуществляют следующим образом.

Получают полисурьмяную кислоту. Для этого к 30.3% оксида сурьмы (III) добавляют 69.7% дистиллированной воды. Смесь нагревают при 100°C в реакторе из нержавеющей стали при атмосферном давлении. Реакционную смесь промывают дистиллированной водой до достижения промывных вод $\text{pH} = 6$ и затем высушивают при температуре 20°C.

Готовят раствор однозамещённого фосфата натрия. Для этого 13% однозамещённого фосфата натрия растворяют в 87% дистиллированной воды при 20°C.

Готовят раствор лигнина. Для этого 23.4% лигнина растворяют в 76.6% дистиллированной воды при 20°C.

Готовят лекарственный препарат. Для этого к 30.3 % полисурьмяной кислоты при постоянном перемешивании добавляют 13% раствора однозамещённого фосфата натрия и 23.4% раствора лигнина. В течении 8– 14 часов проводят реакцию сополимеризации. К полученному гелю приливают

дистиллированную воду до доведения $pH = 1$ и оставляют на 24 часа. Готовят апплицирующий раствор. Для этого к дистиллированной воде добавляют 7.6% углекислого натрия и 5.4% хлористого натрия. При этом используют общее количество дистиллированной воды, составляющее 20.3 %. В емкость к гелю, доведенному до $pH=1$, небольшими порциями добавляют апплицирующий раствор при перемешивании до $pH=7-8$ и оставляют на 1 час. После указанного времени верхний слой раствора (воду) удаляют с помощью делительной воронки. Нижний слой (осадок) сушат при температуре $25^{\circ}C$ 24 часа.

Полученный лекарственный препарат представляет собой мелкокристаллический порошок коричневого цвета, без запаха, не растворимый в воде и в органических растворителях, обладающий сорбционной активностью, с суммарным объемом пор 0.68 г/см^3 , адсорбционной активностью по йоду 70%.

Для контроля и идентификации активной формы лекарственного препарата был проведен рентгенофазовый анализ. Рентгенограмма лекарственного препарата представлена на рисунке 43. Расположение пиков на рентгенограмме соответствует полисурьмяной кислоте, уширение пиков соответствует аморфному лигнину.

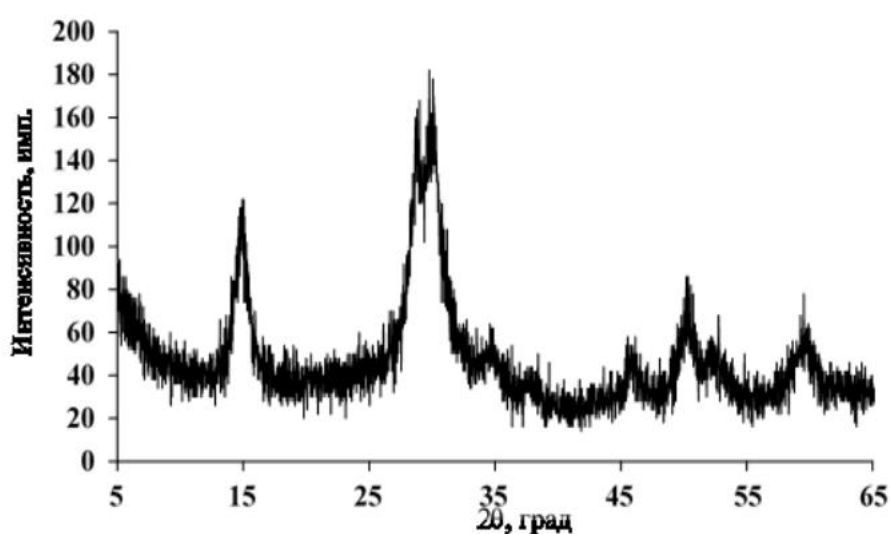


Рисунок 43 – Рентгенограмма активной субстанции на основе полисурьмяной кислоты.

Для определения бактерицидной активности и цитотоксичности полученного препарата были подготовлены:

1. Суспензия нативного препарата. Порошок лекарственного препарата 1 мг. взвешивали, добавляли 1 мл. стерильный физиологический раствор тщательно растирали и перемешивали шпателем.

2. Надосадок (2–х часовой настой). Порошок лекарственного препарата 10 мг. взвешивали добавляли 10 мл. стерильного физиологического раствора.

Суспензию нативного препарата и надосадок термостатировали в течении 2–х часов при 37°C.

Для определения выраженного бактерицидного эффекта в тестовых системах *in vitro*, изучали воздействие препарата на типовые штаммы бактерий.

Для культивирования бактерий использовался мясо– пептонный агар (МПА), pH 7.2– 7.4. Суспензии микроорганизмов, содержащую $1,5 \cdot 10^8$ микробных тел в 1 мл (начальная концентрация), готовили путем смыва забуфернным физиологическим раствором (pH 7.2 – 7.4) 24– часовой агаровой культуры.

Бактерицидную активность препарата определяли диффузионным методом в собственной модификации. Разливали МПА в чашки Петри (диаметр пластиковой чаши 8.5 см, высота агара в чашке 0.8 см). После застывания среды в агаре пробивали 4 лунки каждая диаметром 0.7 см. На поверхность агара засевали суспензию микроорганизмов (0,1 мл, 10^4 кл/мл) сплошным газоном по методу Дригальского. Затем в каждую лунку вносили 0,1 мл суспензии тестируемого препарата.

Результаты учитывали путем измерения диаметры зоны (см) задержки роста бактерий вокруг лунки с препаратом. Все эксперименты повторяли трижды, при оценке бактерицидной активности учитывали средний результат трех повторов.

Наличие выраженного (существенного) бактерицидного эффекта полагали, если суспензия препарата обеспечивала задержку роста бактерий диаметром свыше или равном 2,0 см (Таблица 21).

Таблица 21. Данные по определению бактерицидную активность

Штамы– бактерий	Форма лекарственного препарата	
	суспензия (1мг/мл)	надосадок (2– х часовой настой) (1мг/мл)
	Диаметр задержки роста, мм	
Escherichia coli ATCC 35218	4.2	4.0
Enterococcus faecalis ATCC 29212	4.0	3.8
Neisseria gonorrhoeae	3.7	3.3
Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853	3.8	3.2
Staphylococcus	3.1	2.8
Streptococcus	3.0	2.8
Neisseria meningitidis	3.5	2.4

Для определения цитотоксичности изучали воздействие препарата (суспензия (1мг/мл) и надосадок (2– х часовой настой (1мг/мл))) на тест– систему клеток клеточной линии НЕК 293. Действие препарата на клеточные культуры выявляли по жизнеспособности клеток, культивируемых в питательной среде. Результаты представлены в таблице 22.

Таблица 22. Данные по изучению цитотоксичности

Содержание клеток на мкл	День развития		
	1	3	5
	Плотность культуры клеток/мм ²		
162.5	28	21	17
325	57	47	40
487.5	89	70	66
650	103	94	86

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом твердофазного синтеза синтезировано 9 соединений с общей формулой $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), $\text{KV}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ (M^{V} – Nb, Ta, Sb). Элементный и фазовый состав полученных соединений установлен на основании рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализа и метода растровой электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализа.

2. Для соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, KNbTeO_6 впервые проведены температурные рентгенографические исследования методом низко- и высокотемпературной рентгенографии в интервале температур 173 – 773K, получены температурные зависимости параметров элементарной ячейки и определены коэффициенты теплового расширения.

3. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и спектроскопии комбинационного рассеяния были изучены термическая устойчивость и фазовые переходы в соединении KNbTeO_6 .

4. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые для соединений KNbTeO_6 и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ была измерена зависимость теплоемкости от температуры в интервале 6 – 332 K (KNbTeO_6) и 5 – 638 K ($\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$). Определены стандартные термодинамические функции, а также стандартные энтропии образования соединений KNbTeO_6 и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ при $T = 298, 15\text{K}$. Для соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ установлено наличие фазового перехода в интервале температур 310 – 500K. Стандартные энтальпия и энтропия фазового перехода равны $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = (35.5 \pm 1.5) \text{ кДж моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{tr}}S^\circ = (92.7 \pm 1) \text{ ДжК}^{-1}\text{моль}^{-1}$ соответственно.

5. Впервые методом спектроскопии комбинационного рассеяния изучено поведение соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, KNbTeO_6 в условиях высоких давлений (в интервале давлений 0.1 – 9.2 ГПа). Впервые для соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ обнаружен фазовый переход, связанный с изменением позиционной упорядоченности катионов Ti/W и

Fe/W в каркасе структуры. Определены характеристики соединений в процессе декомпрессии.

6. Впервые были проведены исследования применения соединения со структурой пирохлора в качестве компонента активной субстанции противомикробного лекарственного препарата для нужд ветеринарии. Проведены исследования по оценке бактерицидной активности и исследования по определению цитотоксичности.

СПИСОК РАБОТ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи:

1. Waldeci Paraguassu, Alexander V. Knyazev., **A.G. Blokhina.**, (**A.G. Shvareva**) Demidov D.N., Angsula Ghosh. Lattice dynamics and high-pressure properties of K-ionic conducting system KNbTeO_6 // Journal of Raman Spectroscopy. 2020. – Vol. 51. – № 12. – P. 1– 8.;
2. Knyazev A.V., Paraguassu W., **Blokhina A.G. (Shvareva A.G.)**, Lelet M.I., Knyazeva S.S., Corrêa Junior G.B. Thermodynamic and spectroscopic properties of KNbTeO_6 // Journal of Chemical Thermodynamics. 2017. – Vol. 107. – P. 26– 36.

Патенты:

1. **Шварева А.Г.**, Князев А.В. Лекарственный препарат на основе соединения сурьмы с биосовместимой матрицей//Патент России № 2752169, 2021, Бюл. 21.

Глава в коллективной монографии:

1. Кацман Е. А., Данюшевский В. Я., Шамсиев Р. С., Флид В. Р., Каримов О. Х., Тептерева Г. А., Мовсумзаде Э. М., Голосман Е. З., Ефремов В. Н., Князев А. В., Сыров Е. В., **Шварева А. Г.**, Прокофьев В. Ю., Гордина Н. Е., Афанасьева Е. Е., Флид М. Р., Карташов Л. М., Трегер Ю. А., Трушечкина М. А., Сидоренкова А. П., Михаленко И. И., Ягодовский В. Д., Ильин А. А., Румянцев Р. Н., Смирнов Н. Н., Ильин А. П., Афинеевский А. В., Прозоров Д. А., Вдовин Ю. А., Смирнов Д. В. Теория и практика гетерогенных катализаторов и адсорбентов. – М.: Ленанд, 2020. – С. 141 – 169.

Тезисы докладов научных конференций:

1. **A.G. Shvareva**, A. V. Knyazev, V. M. Kayashkin. Temperature studies of $\text{KTi}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_6$ and $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ compounds as promising photocatalysts/ VI Международная научно– практическая конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных

препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2022). – 2022. – Екатеринбург, УрФУ. – С. 120.;

2. **Шварева А.Г.**, Князев А.В., Буланов Е.Н., Демидов Д.Н. Свойства системы KNbTeO_6 при высоких давлениях//XXI Всероссийской школе– конференции «Актуальные проблемы неорганической химии синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов». – 2022. – Москва, МГУ. – С. 245.;

3. **Блохина А. Г. (Шварева А.Г.)**, Князев А. В., Лавренова Ж. А. Твердофазный метод получения соединения KNbTeO_6 со структурой минерала пирохлора. Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100– летию академика Г.Г. Девярых.– 2018. – Нижний Новгород.– С.124.;

4. **Blokhina A.G. (Shvareva A.G.)**, Moreva Zh.A., Bulanov E.N. Thermal analysis of compounds with the structure of the mineral pyrochlore // XV Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry RTAC– 2016. – Saint– Petersburg, Russia. – С.60.

Дополнительные статьи

1. **Шварева А.Г.**, Кяшкин В.М., Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Фукина Д.Г., Князев А.В. Термодинамические и высокотемпературные свойства $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ // Журнал физической химии. – 2023. –Т. 97. – № 8 (принята в печать 10.03.2023 г.)

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Z. G., Ouyang J. H., Sun K. N. Electrical Conductivity Improvement of $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ Ceramic Co-doped with G_2O_3 and ZrO_2 // *Fuel Cells*. – 2011. – Т. 11, № 2. – С. 153–157.
2. Kar T., Choudhary R. N. P. Structural, dielectric and electrical conducting properties of CsB'B''O_6 ($\text{B}'=\text{Nb, Ta; B}''=\text{W, Mo}$) ceramics // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2002. – Т. 90. – С. 224–233.
3. Wang J., Zhang F., Lian J., Ewing R. C., Becker U. Energetics and concentration of defects in $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore at high pressure // *Acta Mater.* – 2011. – Т. 59. – С. 1607–1618.
4. Mallat T., Baiker A. Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts // *Chem. Rev.* – 2004. – Т. 104. – С. 3037–3058.
5. Gardner J. S., Gingras M. J. P., Greedan J. E. Magnetic pyrochlore oxides // *Rev. Mod. Phys.* – 2010. – Т. 83. – С. 53–107.
6. Jitta R. R., Gundeboina R., Veldurthi N. K., Guje R., Muga V. Defect pyrochlore oxides: as photocatalyst materials for environmental and energy applications – a review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2015. – Т. 90. – С. 1937–1948.
7. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal—pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and minor actinides // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Т. 95, № 11. – С. 5949–5971.
8. Lang M., Zhang F., Zhang J. Review of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore response to irradiation and pressure. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. – 2010. – Т. 268. – С. 2951–2959.
9. Trump B. A., Koohpayeh S. M., Livi K. J. T. Universal geometric frustration in pyrochlores // *Nat. Commun.* – 2018. – Т. 9. – С. 1–10.
10. Hong, Y.-S.; Zakhour, M.; Submanan, M.A.; Darriet, J. Synthesis and characterisation of the new cubic phase CsVTeO_5 and re-investigation of the pyrochlore CsVTeO_6 // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – Vol. 8. – pp.1889–1892.

11. Knop O., Brisse F., Castelliz L., Sutarno J. Determination of the crystal structure of erbium titanate $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ by X-ray and neutron diffraction// Canadian Journal of Chemistry.– 1965.– Vol.43.– pp. 2812– 2826.
12. Matsuhira K., Wakeshima M., Nakanishi R., Yamada T., Nakamura A., Kawano W., Takagi S., Hinatsu Y. Metal–Insulator Transition in Pyrochlore Iridates $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{and Eu}$)//J. of the Phys. Soc. of Japan.– 2007.– Vol. 4.– P. 76.
13. Greedan J. E., Reimers J. N., Stager C. V., Penny S. Neutron– diffraction study of magnetic ordering in the pyrochlore series $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Tb}, \text{Y}$)// L. Phys. Rev. B.– 1991.– Vol. 43.– P. 5682.
14. Subramanian M. A., Toby B. H., Ramirez A. P., Marshall W. J., Sleight A. W., Kwei G. Colossal Magnetoresistance Without $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ Double Exchange in the Stoichiometric Pyrochlore $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ // H. Science.– 1996.– Vol. 273.– p. 81– 84.
15. Yamaura J. I., Yonezawa S., Muraoka Y., Hiroi Z. Crystal structure of the pyrochlore oxide superconductor KOs_2O_6 // J. of Solid State Chem.– 2006.– Vol. 179.– P. 336.
16. Chakoumakos, B.C. Systematics of the Pyrochlore Structure Type, Ideal $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – Vol.53. –P.120– 129.
17. W.W. Barker, P.S. White, O. Knop Pyrochlores. X. Madelung energies of pyrochlores and defect fluorites// Canadian Journal of chemistry.– 1976. – Vol.54. – P. 2316– 2334.
18. Subramanian M. A., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide pyrochlores – a review // Prog. Solid St. Chem. – 1983. – T. 15. – C. 55– 143.
19. Черноруков Н. Г., Егоров Н. П., Сулейманов Е. В. Исследование сложных оксидов состава $\text{CsB}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}\text{O}_6$ // ЖХХ. – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 197– 199.
20. Chernorukov N. G., Egorov N. P., Suleimanov E. V. Thermochemistry of the $\text{A}^{(\text{II})}(\text{B}^{(\text{V})}\text{UO}_{(6)})_{(2)} \cdot n\text{H}_{(2)}\text{O}$ Compounds ($\text{A}^{(\text{II})} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}^{(\text{V})} = \text{P}, \text{As}$): The Enthalpies of Formation, Dehydration, and Ion Exchange // Russ. J. Inorg. Chem. – 1989. – T. 34. – C. 2995– 2997.

21. Aleshin E., Roy R. Crystal Chemistry of Pyrochlore // J. Am. Ceram. Soc. – 1962. – T. 45. – C. 18– 25.
22. Longo J. M., Raccach P. M., Goodenough J. B. $\text{Pb}_2\text{M}_2\text{O}_{7-x}$ (M = Ru, Ir, Re) — Preparation and properties of oxygen deficient pyrochlores // Mat. Res. Bull. – 1962. – T. 4, № 3. – C. 191– 202.
23. Sleight A. W. New ternary oxides of mercury with the pyrochlore structure // Inorg. Chem. – 1968. – T. 7, № 9. – C. 1704– 1708.
24. Pannetier J., Lucas J. Nouvelle description de la structure pyrochlore le compose $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ // Mat. Res. Bull. – 1970. – T. 5, № 9. – C. 797– 805.
25. McCauley R. A. Structural characteristics of pyrochlore formation // J. Appl. Phys. – 1980. – T. 51, № 1. – C. 290– 294.
26. Chakoumakos B. C. Systematics of the Pyrochlore Structure Type, Ideal $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ // J. Solid State Chem. – 1984. – T. 53. – C. 120– 129.
27. Chakoumakos B. C. Pyrochlore // McGraw– Hill Yearbook of Science & Technology. – 1987. – C. 393– 395.
28. Reid A. F., Li C., Ringwood A. E. High– pressure silicate pyrochlores, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ // J. Solid State Chem. – 1977. – T. 20, № 3. – C. 219– 226.
29. Ковалев О. В. Возможные изменения симметрии O_{7h} при фазовом переходе второго рода // Физика твердого тела. – 1960. – Т. 2, № 6. – С. 1105– 1106.
30. Fleischer T., Hoppe R. Zur Kenntnis der RbNiCrF_6 – Familie (1,2,3): Neue Fluoride $\text{A}^{(\text{I})}\text{M}^{(\text{II})}\text{M}^{(\text{III})}\text{F}_6$ ($\text{A}^{(\text{I})} = \text{Cs, Rb}$; $\text{M}^{(\text{II})} = \text{Mg, Ni, Cu, Zn}$; $\text{M}^{(\text{III})} = \text{Al, V, Fe, Co, Ni}$) // J. Fluorine Chem. – 1982. – T. 19. – C. 529–552.
31. Subramanian M. A., Marshall W. J., Harlow R. L. $\text{NH}_4\text{CoAlF}_6$: a pyrochlore–related phase existing in both ordered and disordered forms // Mat. Res. Bull. – 1996. – T. 31. – C. 585–591.
32. Darriet B., Rat M., Galy J. Sur quelques nouveaux pyrochlores Des systemes $\text{MTO}_3 - \text{WO}_3$ et $\text{MTO}_3 - \text{TeO}_3$ (M = K, Rb, Cs, Tl ; T = Nb, Ta)// Mat. Res. Bull. – 1971. – T. 6. – C. 1305–1315.

33. Князев А. В., Черноруков Н. Г., Кузнецова Н. Ю. Кристаллохимическая систематика соединений $M^I B^V W O_6$ (M^I – H_3O , Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; B^V – V, Nb, Sb, Ta) // Вестник ННГУ. – 2011. – Т. 3, № 1. – С. 102– 105.
34. Lukaszewicz K., Pietraszko A., Stepen– Damm Y., Kolpakova N. N. Temperature dependence of the crystal structure and dynamic disorder of cadmium in cadmium pyroniobates ($Cd_2Nb_2O_7$ and $Cd_2Ta_2O_7$) // Mat. Res. Bull. – 1994. – Т. 29, № 9. – С. 987– 992.
35. Babel D., Pausewang G., Viebahn W. Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxid– fluoride AMe_2X_6 : Der $RbNiCrF_6$ // Zeitschrift für Naturforschung, B. – 1967. – Т. 22. – С. 1219– 1220
36. Hirata Y., Kakajima M., Nomura Y. Mechanism of Enhanced Optical Second– Harmonic Generation in the Conducting Pyrochlore– Type $Pb_2Ir_2O_{7-x}$ Oxide Compound // Phys. Rev. Let. – 2013. – Т. 110. – С. 187402–187406.
37. Schuck G., Kazakov S. M., Rogacki K. Crystal growth, structure, and superconducting properties of the beta– pyrochlore KOs_2O_6 // Phys. Rev. B. – 2006. – Т. 73. – С. 144506–144514.
38. Kar T. Studies on Structural and Dielectric Properties of Defect Pyrochlore– type $ABMoO_6$ Ceramics // Pramana Research. – 2019. – Т. 9, № 5. – С. 964– 969.
39. Hong Y. S., Darriet J., Yoon J. B., Choy J. H. X– Ray Absorption Near Edge Structure and X– Ray Diffraction Studies of New Cubic $CsVTeO_5$ and $CsVTeO_6$ Compounds // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – Т. 38. – С. 1506–1509.
40. Rozier P., Vendier L., Galy J. $KVTeO_5$ and a redetermination of the Na homologue. // Acta Crystallogr. C. – 2002. – Т. 58. – С. i111– i113.161
41. Darriet B., Galy J. Une Nouvelle Structure ii Tunnels : $K_xV_xMo_{1-x}O_6$ ($x = 0.13$) // J. Solid State Chem. – 1973. – Т. 8. – С. 189– 194.
42. Whittle K. R., Lumpkin G. R., Ashbrook S. E. Neutron diffraction and MAS NMR of Cesium Tungstate defect pyrochlores // J. Solid State Chem. – 2006. – Т. 179. – С. 512–521.
43. Castro A., Rasines I., Sanchez– Martos M. C. Novel Deficient pyrochlores $A(MoSb)O_6$ ($A=Rb, Cs$) // J. Mat. Sc. Lett. – 1987. – Т. 6. – С. 1001– 1003.

44. Сулейманов Е. В., Черноруков Н. Г., Голубев А. В. Синтез и исследование новых представителей структурного типа дефектного пирохлора // ЖНХ. – 2004. – Т. 49, № 3. – С. 357.
45. Loopstra B. O., Goubitz K. The Structures of Four Caesium Tellurates // Acta Cryst. C. – 1986. – Т. 42. – С. 520– 523.
46. Siritanon T. Structure– Property Relationships in Oxides Containing Tellurium; Oregon State University. – USA, Oregon, 2012. – С. 216
47. Yamaura J., Ohgushi K., Ohsumi H., Hasegawa T., Yamauchi I., Sugimoto K., Takeshita S., Tokuda A. Tetrahedral Magnetic Order and the Metal– Insulator Transition in the Pyrochlore Lattice of $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Т. 108. – С. 247205– 247209.
48. Fujimoto S. Geometrical– Frustration– Induced (Semi)Metal– to– Insulator Transition // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Т. 89. – С. 226402– 226405.
49. Raju N. P., Dion M., Gingras M. J. P., Mason T. E., Greedan J. E. Transition to long– range magnetic order in the highly frustrated insulating pyrochlore antiferromagnet $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // Phys. Rev. B. – 1999. – Т. 59, № 22.
50. Istomin S. Y., Dyachenko O. G., Antipov E. V., Svensson G. Synthesis and characterization of reduced niobates $\text{CaLnNb}_2\text{O}_7$, Ln = Y, Nd with a pyrochlore structure // Mater. Res. Bull. – 1997. – Т. 32, № 4. – С. 421– 430.
51. Taguchi Y., Tokura Y. Magnetotransport phenomena in a metallic ferromagnet on the verge of Mott transition: $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ // Phys. Rev. B. – 1999. – Т. 60, № 14.
52. Mari, C.M. Electrical Conductivity of $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and HTaWO_6 // Solid State Ionics. – 1986. – Vol.19. – P.1013– 1019.
53. Астафьев, А.В. Диэлектрические, оптические свойства и ионная проводимость кристаллов TlNbWO_6 и RbNbWO_6 // Кристаллография. – 1986. – Т.31. – С. 968– 973.
54. Babu G.S., Valant M., Page K., Llobet A., Kolodiaznyi T., Axelsson A. New $(\text{Bi}_{1.88}\text{Fe}_{0.12})(\text{Fe}_{1.42}\text{Te}_{0.58})\text{O}_{6.87}$ pyrochlore with spin– glass transition. chem. Mater.– 2011.– Vol. 23.– pp. 2619–2625.

55. Perottoni C. A., Haines J., Jornada J. A. H. Crystal Structure and Phase Transition in the Defect Pyrochlore NH_4WO_6 // J. Solid State Chem. – 1998. – T. 141. – C. 537–545.
56. Wingefeld G., Hoppe R. Über KCuAlF_6 // Z. Anorg. Allg.Chem. – 1984. – T. 516, № 9. – C. 223– 228.
57. Komornicka D., Wołczyr M., Pietraszko A. Modal disorder and phase transition in $\text{Rb}_{0.91}\text{Nb}_{0.96}\text{W}_{1.04}\text{O}_{5.98}$. Interpretation of X– ray diffuse scattering using the group theory approach // J. Solid State Chem. – 2015. – T. 230. – C. 325–336.
58. Bergman J. G., Crane G. R. Structural Aspects of Nonlinear Optics-Oxide Systems ABO_x // J. Solid State Chem. – 1975. – T. 12. – C. 172–175.
59. Whittle K. R., Lumpkin G. R., Ashbrook S. E. Neutron diffraction and MAS NMR of Cesium Tungstate defect pyrochlores // J. Solid State Chem. – 2006. – T. 179. – C. 512–521.
60. Castro A., Rasines I., Turrillas X. M. Synthesis, X– Ray Diffraction Study, and Ionic Conductivity of New AB_2O_6 Pyrochlores // J. Solid State Chem. – 1989. – T. 80. – C. 227– 234.
61. Minimol M. P., Vidyasagar K. Syntheses and Structural Characterization of New Mixed– Valent Tellurium Oxides, $\text{A}_4[\text{Te}_5^{6+}\text{Te}_3^{4+}]\text{O}_{23}$ (A = Rb and K) // Inorg. Chem. – 2005. – T. 44, № 25. – C. 9369– 9373.
62. Hiroi Z., Yamaura J. I., Yonezawa S., Harima H. Chemical trends of superconducting properties in pyrochlore oxides // Physica C. – 2007. – T. 460–462 –C. 20–27.
63. Sakai H., Yoshimura K., Ohno H., Kato H., Kambe S., Walstedt R. E., Matsuda T. D., Haga Y. Superconductivity in a pyrochlore oxide, $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ // J. Condens. Matter Phys. – 2001. – T. 13, № 33.
64. D. Das, T.N. Veziroglu. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature// International Journal of Hydrogen Energy. – 2001. –Vol. 26. – C. 13– 28.

65. V.A. Goltsov, T.N. Veziroglu, L.F. Goltsova. Hydrogen civilization of the future—a new conception of the IAHE// *Int J Hydrogen Energy*. –2006. – Vol. 31 – C. 153– 159.
66. M. Ni, M.K.H. Leung, K. Sumathy, D.Y.C. Leung Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong// *Int J Hydrogen Energy*. – 2006. – Vol. 31. – C. 1401– 1412.
67. F. Engstrom. Hot gas clean– up bioflow ceramic filter experience// *Biomass and Bioenergy*. – 1998. – Vol. 15. – C. 259– 262.
68. A.V. Bridgwater, A.J. Toft, J.G. Brammer. A techno– economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion// *Renewable and Sustainable Energy Rev.* – 2000. – Vol. 4. – C. 1– 6.
69. W. Zhang. Automotive fuels from biomass via gasification// *Fuel Processing Technology*. . – 2010. – Vol. 91. – C. 866– 876.
70. Hong, Y– S.; Zakhour, M.; Submanan, M.A.; Darriet, J. Synthesis and charactisation of the new cubic phase CsVTeO₅ and re– investigation of the pyrochlore CsVTeO₆// *Journal of Materials Chemistry*.– 1998.– Vol. 8.– pp.1889– 1892.
71. Knop O., Brisse F., Castelliz L., Sutarno J. Determination of the crystal structure of erbium titanate Er₂Ti₂O₇ by X– ray and neutron diffraction// *Canadian Journal of Chemistry*.– 1965.– Vol.43.– pp. 2812– 2826.
72. Sh.– F. Weng, Y.– H. Wang, C.– S. Lee. Autothermal steam reforming of ethanol over La₂Ce_{2–x}Ru_xO₇ (x = 0–0.35) catalyst for hydrogen production// *Applied Catalysis B: Environmental* .– 2013.– Vol.134–135.– C. 359–366.
73. B. Naceura, E. Abdelkadera, L. Nadjiaa, M. Sellamia, B. Nouredine. Synthesis and characterization of Bi_{1.56}Sb_{1.48}Co_{0.96}O₇ pyrochlore sun– light– responsive photocatalyst// *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 74. – C. 491–501.
74. Siritanon T., Li J., Stalick J. K., Macaluso R. T., Sleight A. W., Subramanian M. A. CsTe₂O_{6– x}: Novel Mixed– Valence Tellurium Oxides with Framework–

Deficient Pyrochlore– Related Structure// Inorg. Chem. – 2011. – T. 50. – C. 8494–8501.

75. R. Guje, G. Ravi, S. Palla, K. Nageshwar Rao, M. Vithal. Synthesis, characterization, photocatalytic and conductivity studies of defect pyrochlore $\text{KM}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ (M = Al, Cr and Fe) // Materials Science and Engineering B. – 2015. –Vol.198. – P. 1–9.

76. G. Ravi, K. Sravan Kumar, Ravinder Guje , K. Sreenu, G. Prasad, M. Vithal Synthesis, characterization, luminescence an delectrical conductivity of themetalions (M) doped $\text{KAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ // Journal of Solid State Chemistry. –2016. –Vol. 233. – P. 342–351.

77. G. Ravi, Suresh Palla, Naveen Kumar Veldurthi, Reddy J.R., Hari Padmasri A., Vithal M. Solar water– splitting with the defect pyrochlore type of oxides $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ and $\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ // International journal of hydrogen energy. – 2014. – Vol. 39. – P. 15352e –15361.

78. Малышев В. М., Мильнер Г. А., Соркин Е. Л., В. Ф. Шибакин Автоматический низкотемпературный калориметр // Приб. техн. exper. — 1985. — № 6. — С. 195—197.

79. Varushchenko R. M., Druzhinina A. I., Sorkin E. L. Low– temperature heat capacity of 1– bromoperfluorooctane // The Journal of Chemical Thermodynamics — 1997. —V. 29. — № 6. — P. 623—637.

80. Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J., Differential Scanning Calorimetry // Berlin: Springer– Verlag Berlin and Heidelberg GmbH. – 2003. — P. 310.

81. Drebuschak V.A. Calibration coefficient of heat– flow DSC. Part II. Optimal calibration procedure, // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2005. — V.79. — P. 213—218.

82. A.A. Coelho, TOPAS and TOPAS– Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++// J. Appl. Crystallogr. – 2018. – Vol. 51– P. 210–218.

83. A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov, N.N. Smirnova, N.Yu. Kuznetsova, A.V. Markin. Crystal structure and thermodynamic properties of the cesium tantalum tungsten oxide// *Thermochimica Acta*. – 2008. – Vol. 470. – P. 47– 51.
84. R.S. Bubnova, V.A. Firsova, S.K. Filatov, Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor– TTT), *Glas. Phys. Chem.* – 2013. – Vol. 39. – P. 347–350.
85. A.V. Knyazev, I.G. Tananaev, N.Yu. Kuznetsova, N.N. Smirnova, I.A. Letyanina, I.V. Ladenkov. Crystal structure and thermodynamic properties of potassium antimony tungsten oxide// *Thermochimica Acta*. – 2010. – Vol. 499. – P. 155– 159.
86. Kamarulzaman N., Kasim M. F., Chayed N. F. Elucidation of the highest valence band and lowest conduction band shifts using XPS for ZnO and $\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}$ band gap changes // *Results Phys.* – 2016. – T. 6. – C. 217–230.
87. Fukina D. G., Suleimanov E. V., Nezhdanov A. V., Istomin L. A. The new tellurium compounds: $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ and $\text{K}_6(\text{Te}^{9+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$ // *J. Solid State Chem.* – 2019. – T. 277. – C. 337– 345.
88. Yamaura J. I., Yonezawa S., Muraoka Y. Crystal structure of the pyrochlore oxide superconductor KOs_2O_6 // *J. Solid State Chem.* – 2006. – T. 179. – C. 336– 340.
89. Saburi T., Murata H., Suzuki T. Oxygen Plasma Interactions with Molybdenum: Formation of Volatile Molybdenum Oxides // *J. Plasma Fusion Res.* – 2002. – T. 78. – C. 3– 4.
90. Fukina D. F., Suleimanov E. V., Yavetskiy R. P., Fukin G. K., Boryakov A. V. Single crystal structure and SHG of defect pyrochlores $\text{CsB}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *J. Solid State Chem.* – 2016. – T. 41. – C. 64–69.
91. Fukina D. F., Suleimanov E. V., Fukin G. K., Boryakov A. V., Titaev D. N. Crystal Structure of CsNbMoO_6 // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2016. – T. 61. – C. 803– 808.

92. Bydanov N. N., Chernaya T. S., Muradyan L. A. A neutron– diffraction refinement of RbNbWO_6 and TlNbWO_6 crystal structures // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1987. – T. 3. – C. 363– 370.
93. Chernaya T. S., Bydanov N. N., Muradyan L. A. Structural features that cause different ionic conductivity in RbNbWO_6 and TlNbWO_6 // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1988. – T. 33. – C. 40– 46.
94. Brown I. D., Altermatt D. Bond– Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // *Acta Cryst. B.* – 1985. – T. 41. – C. 244– 247.
95. A.V. Knyazev, M. Mączka, N.Yu. Kuznetsova, J. Hanuza, A.V. Markin. Thermodynamic properties of rubidium niobium tungsten oxide// *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2009. – Vol. 98. – P 843– 848.
96. A.V. Knyazev, W. Paraguassu, A.G. Blokhina, M.I. Lelet, S.S. Knyazeva, G.B. Corrêa Junior. Thermodynamic and spectroscopic properties of KNbTeO_6 // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2017. –Vol. 107. – P. 26– 36.
97. M. Mączka, A.V. Knyazev, N.Yu. Kuznetsova, M. Ptak, L. Macalik. Raman and IR studies of $\text{TaWO}_{5.5}$, ASbWO_6 ($A = \text{K, Rb, Cs, Tl}$) and $\text{ASbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{H, NH}_4, \text{Li, Na}$) pyrochlore oxides// *Journal of Raman Spectroscopy.* – 2011. – Vol. 42. –P. 529– 533.
98. A.V. Knyazev, M. Mączka, N.Yu. Kuznetsova. Thermodynamic modeling, structural and spectroscopic studies of the KNbWO_6 – KSbWO_6 – KTaWO_6 system// *Thermochimica Acta.* – 2010. – Vol. 506. – P. 20– 27.
99. Schwertmann L., Grünert A., Pougin A., Sun C., Wark M., Marschall R. Understanding the Influence of Lattice Composition on the Photocatalytic Activity of Defect-Pyrochlore-Structured Semiconductor Mixed Oxides // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – C. 1-8.
100. Dewan J. C., Edwards A. J., Jones G. R. Crystal structures of octacaesium and octarubidium docosaniobates // *J. Chem. Soc.* – 1978. –Vol. 8. – C. 968-972.

101. Bi J., Yang C.H., Wu H.T. Synthesis, characterization, and microwave dielectric properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ ceramics through the aqueous sol-gel process// *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. –Vol. 653. – C. 131-137.

Таблица 1. Экспериментальные значения изобарных теплоемкостей ($\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$) кристаллического KNbTeO_6 ; $M= 355.6011 \text{ г моль}^{-1}$, $p= 8 \text{ кПа}$ (газ: Не, температура заполнения: 298,15 К).

$T/\text{К}$	C_p^0 ($\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$)	$T/\text{К}$	C_p^0 ($\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$)	$T/\text{К}$	C_p^0 ($\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$)
Серия 1	8,72	1,319	16.03	6,826	
6,22	0,2151	8,87	1,439	16.44	7.129
6,35	0,2384	9,02	1,533	16.85	7,560
6,48	0,2615	9,18	1,649	17.26	7,878
6,59	0,2896	9,34	1,774	17.68	8,231
6,69	0,3201	9,51	1.875	18.10	8,697
6,79	0,3566	9,69	2,050	18.52	9,061
6,89	0,3726	9,85	2.160	18.94	9,437
6,98	0,4048	10,03	2,307	19.36	9,890
7,08	0,4359	10,30	2.508	19.79	10.29
7,17	0,4578	10,65	2,734	20.53	11,03
7,26	0,4944	11,01	3,057	21.58	12.05
7,35	0,5369	11.37	3,289	22,65	13.09
7,45	0,5789	11.73	3,568	23.73	14.14
7,55	0,6229	12.11	3,815	24.82	15.46
7,62	0,6503	12.48	4,075	25.38	16,01
7,74	0,7007	12.86	4.366	26.50	17.19
7,85	0,7757	13.24	4,629	27.62	18.26
7,96	0,8470	13.63	4,920	28.75	19.37
8,08	0,9232	14.03	5.184	29.88	20.42
8,20	0,9807	14.42	5.497	31.02	21.49
8,32	1.069	14.82	5,813	32.16	22.50
8,45	1.151	15.22	6.113	33.31	23.51
8,58	1,212	15.62	6,465	34.46	24.54
35.62	25.49	63.68	50.12	99,10	77.67
36.78	26,48	64.90	51.23	104,6	81.42
37.95	27.51	66.12	52.35	107,6	83.56
39.12	28.47	67,35	53.36	110,5	85.75
40.30	29.47	68.57	54.40	113,5	87.86
41.47	30.43	69.80	55.35	116,6	89.91

T/K	C_{p1}° (Дж·К ⁻¹ моль ⁻¹)	T / K	C_{p1}° (Дж·К ⁻¹ моль ⁻¹)	T/ K	C_{p1}° (Дж·К ⁻¹ моль ⁻¹)
42.66	31.40	71,42	56.64	119,6	91.91
43.86	32.55	73.44	58.06	122,6	93.92
45,05	33.64	75,46	59.35	125,6	95.85
46.24	34.80	77.03	60.53	128,6	97.80
47.44	35,68	78,81	61,78	131,6	99.73
48.63	36.81	81.12	63.52	134,6	101,7
49.83	37.63	85,13	66.84	137,6	103,4
51.03	38.63	89.13	70.13	140,7	105,3
52,23	39.68	93,12	73.15	143,7	107,1
54.02	41.26	97.11	76.22	146,7	108,8
56.23	43.28	101,6	79.69	149,8	110,7
57.59	44.52	Серия 2	152,8	112,3	
58.80	45.93	83,12	65,23	155,8	114,0
60.02	46.97	87.13	68,44	158,9	115,6
61.24	47.95	91.13	71.63	161,9	117,3
62.46	48.95	95.11	74.66	165,0	119,1
168,0	120,5	219,9	143,4	272,0	160,7
171,1	122,0	223,0	144,5	275,1	161,6
174,1	123,5	226,1	145,7	278,1	162,5
177,2	125,1	229,1	147,1	281,1	163,2
180,2	126,6	232,2	148,3	284,1	164,1
183,3	128,0	235,2	149,4	287,2	165,0
186,3	129,4	238,3	150,2	290,2	165,7
189,3	130,8	241,4	151,3	293,2	166,4
192,4	132,2	244,4	152,4	296,2	167,2
195,4	133,4	247,5	153,2	299,2	168,0
198,5	134,8	250,6	154,2	302,6	169,0
201,5	136,1	253,6	155,1	307,3	170,0
204,6	137,4	256,7	156,1	312,5	171,4
207,6	138,5	259,7	157,1	317,7	172,5
210,7	139,7	262,8	158,0	322,9	173,8
213,8	141,1	265,9	158,8	328,0	174,9
216,9	142,1	269,0	159,7	333,0	176,0

Таблица 1. Термодинамические функции кристаллического KNbTeO_6 ; $M = 355.6011 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $p^\circ = 0.1 \text{ МПа}$.

$T \text{ (K)}$	$C_p^\circ(T)$ ($\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)	$S^\circ(T)$ ($\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)
0	0	0	0	0
5	0.1672	0.00040	0.1338	0.000268
10	2,271	0.0046	0.6247	0.001667
15	5,946	0.0251	2.241	0.008556
20	10,49	0.0658	4.553	0.02525
25	15,603	0.131	7.431	0.05503
30	20.55	0.221	10.73	0.1003
35	24.95	0.335	14.23	0.1626
40	29.26	0.471	17.84	0.2427
45	33.48	0.628	21.53	0.3412
50	37.76	0.806	25.28	0.4582
60	46.86	1.229	32.96	0.7491
70	55.41	1.741	40.84	1.118
80	62.85	2.333	48.73	1.566
90	70.63	2.999	56.58	2.093
100	78.44	3.746	64.43	2.698
110	85.38	4.564	72.23	3.381
120	92.20	5.452	79.95	4.142
130	98.72	6.407	87.59	5.000
140	104.9	7.425	95.13	5.893
150	110.8	8.504	102.6	6.882
160	116.3	9.640	109.9	7.944
170	121.5	10.83	117.1	9.080
180	126.4	12.07	124.2	10.28
190	131.0	13.36	131.2	11.56
200	135.4	14.69	138.0	12.91
210	139.6	16.06	144.7	14.32
220	143.5	17.48	151.3	15.80
230	147.2	18.93	157.7	17.35
240	150.7	20.42	164.1	18.96
250	154.0	21.95	170.3	20.63
260	157.2	23.50	176.4	22.36
270	160.1	25.09	182.4	24.16
273.15	161.0	25.60	184.3	24.73

280	162.9	26.71	188.3	26.01
290	165.6	28.35	194.0	27.92
298.15	167.7	29.71	198.7	29.52
300	168.2	30.02	199.7	29.89
310	170.7	31.71	205.2	31.92
320	173.1	33.43	210.7	33.99
330	175.4	35.17	216.1	36.13
332	175.8	35.53	217.1	36.56

Приложение 3

Таблица 1. Экспериментальные значения изобарных теплоемкостей ($\text{Дж К}^{-1} \text{моль}^{-1}$) кристаллического $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$; $M = 460.5898 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $p = 8 \text{ кПа}$ (газ: Не, температура заполнения: 298,15 К).

$T/\text{К}$	C_p° ($\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$)	$T/\text{К}$	C_p° ($\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$)	$T/\text{К}$	C_p° ($\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$)
Серия 1		26.25	12.95	102.65	91.67
5.13	1.842	27.68	14.30	105.62	94.35
5.35	1.835	29.14	15.69	108.59	96.91
5.61	1.894	30.61	17.18	111.57	99.66
5.86	1.888	32.11	18.58	114.56	102.17
6.09	1.888	33.62	20.09	117.55	104.76
6.64	1.916	35.14	21.67	120.54	107.30
6.94	1.916	36.68	23.24	123.54	109.89
7.25	1.958	38.23	24.78	126.54	112.30
7.56	2.001	39.79	26.38	129.54	114.91
7.86	2.015	41.36	28.01	132.55	117.37
8.16	2.006	42.94	29.88	135.57	119.78
8.47	2.066	44.53	31.68	138.58	122.30
8.78	2.057	46.13	33.32	141.60	124.97
9.09	2.132	47.74	35.27	144.62	127.36
9.40	2.170	49.35	37.08	147.67	129.94
9.73	2.192	50.97	38.67	150.69	132.48
10.05	2.277	52.60	40.54	153.72	134.84
10.44	2.348	54.23	42.31	156.76	137.36
10.92	2.455	55.87	44.19	159.79	139.96
11.41	2.602	57.52	46.09	162.83	142.48
11.90	2.768	59.17	48.06	165.86	145.14
12.39	2.999	60.83	49.90	168.90	147.66
12.89	3.248	62.49	51.74	171.94	149.92
13.39	3.469	64.16	53.55	174.99	152.13
13.90	3.722	65.83	55.32	178.03	154.18
14.42	4.070	67.51	57.16	181.08	156.09
14.94	4.317	69.18	58.77	184.14	157.77
15.47	4.614	71.48	61.01	187.19	159.72
15.99	4.924	74.40	64.01	190.25	161.56
16.52	5.257	77.32	67.21	193.31	163.19
17.06	5.576	80.26	70.13	196.41	164.83
17.60	5.919	83.20	73.06	199.48	166.41
18.14	6.284	86.15	75.93	202.32	167.82

18.69	6.670	Серия 2		204.96	169.10
19.23	7.079	84.27	74.45	207.60	170.48
19.78	7.522	87.50	77.57	210.25	171.75
20.74	8.297	90.01	79.93	212.90	173.09
22.08	9.328	92.54	82.32	215.56	174.35
23.44	10.44	95.06	84.70	218.22	175.56
24.83	11.62	98.84	88.00	220.89	176.76

Таблица 1. Продолжение

T/K	C_p° (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	T / K	C_p° (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	T/ K	C_p° (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)
223.56	178.15	332.85	265.31	469.85	275.75
226.24	179.68	335.85	281.97	472.85	272.58
228.92	180.74	338.85	301.90	475.85	269.72
231.60	181.80	341.85	325.66	478.85	267.33
234.30	182.77	344.85	353.88	481.85	265.25
237.03	183.69	347.85	387.37	484.85	264.42
238.80	184.38	350.85	426.53	487.85	263.13
241.12	185.43	353.85	471.63	490.85	260.78
245.24	187.16	356.85	522.89	493.85	260.06
247.98	188.31	359.85	580.52	496.85	258.46
250.72	189.49	362.85	644.92	499.85	257.14
253.46	190.44	365.85	715.02	502.85	256.18
256.21	191.55	368.85	790.39	505.85	255.07
258.97	192.46	371.85	869.60	508.85	254.00
261.74	193.78	374.85	949.02	511.85	253.76
264.51	194.71	377.85	1021.77	514.85	253.91
267.30	195.71	380.85	1075.56	517.85	253.98
270.09	196.71	383.85	1088.00	520.85	254.15
272.88	198.16	386.85	1025.01	526.85	255.07
275.69	199.08	389.85	875.13	529.85	255.83
278.50	199.08	392.85	697.92	532.85	256.66
281.32	201.12	395.85	562.01	535.85	257.49
284.27	202.64	396.85	528.80	538.85	258.57
287.10	202.91	397.85	500.63	541.85	259.13
289.94	203.63	400.85	439.12	544.85	259.61
292.78	204.99	403.85	400.03	547.85	260.45
295.62	205.78	406.85	374.29	550.85	261.49
298.46	207.27	409.85	356.74	553.85	262.03
301.94	208.16	412.85	344.59	556.85	262.89
305.94	210.49	415.85	336.04	559.85	263.27
309.61	211.78	418.85	330.08	562.85	264.31
313.27	213.63	421.85	326.88	565.85	264.99
316.93	215.12	424.85	324.90	568.85	265.48

320.58	216.86	427.85	323.57	571.85	266.32
324.24	219.22	430.85	322.35	574.85	267.10
327.92	221.11	433.85	322.05	577.85	267.45
Серия 3		436.85	321.96	580.85	267.92
299.80	207.25	439.85	323.26	583.85	268.30
302.85	208.25	442.85	324.13	586.85	268.56
305.85	209.77	445.85	324.77	589.85	268.54
308.85	211.75	448.85	325.84	592.85	269.38
311.85	214.09	451.85	326.61	595.85	269.84
314.85	217.19	454.85	325.00	598.85	270.24
317.85	221.28	457.85	317.59	601.85	270.85
320.85	226.65	460.85	303.85	604.85	271.20
323.85	233.12	461.85	298.70	607.85	271.67
326.85	241.38	463.85	289.66	610.85	271.55
329.85	251.98	466.85	281.79	613.85	271.65
619.85	272.20	628.85	273.65	637.85	274.25
622.85	272.48	631.85	273.98		

Таблица 1. Термодинамические функции $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$; $M = 460.5898$ г·моль⁻¹, $p^\circ = 0.1$ МПа

T (K)	$C_p^\circ(T)$ (Дж К ⁻¹ моль ⁻¹)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж моль ⁻¹)	$S^\circ(T)$ (Дж К ⁻¹ моль ⁻¹)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (кДж моль ⁻¹)
0	0	0	0	0
5.1	1.837	0	0	0
10	2.258	0.00980	1.33	0.00353
15	4.358	0.0257	2.58	0.0130
20	7.694	0.05503	4.253	0.03002
25	11.79	0.1040	6.408	0.05624
30	16.55	0.1742	8.964	0.09471
35	21.49	0.2693	11.88	0.1467
40	26.64	0.3895	15.09	0.2140
45	32.13	0.5363	18.54	0.2980
50	37.73	0.7110	22.22	0.3998
60	49.00	1.144	30.08	0.6607
70	59.60	1.687	38.43	1.003
80	69.90	2.335	47.07	1.430
90	79.89	3.084	55.88	1.945
100	89.19	3.930	64.78	2.548
110	98.23	4.867	73.71	3.241
120	106.9	5.893	82.63	4.022
130	115.2	7.004	91.52	4.893
140	123.5	8.198	100.4	5.853
150	131.9	9.474	109.2	6.900
160	140.3	10.83	117.9	8.036
170	148.3	12.28	126.7	9.259
180	155.4	13.80	135.4	10.57
190	161.4	15.38	143.9	11.97
200	166.6	17.02	152.4	13.45
210	171.7	18.72	160.6	15.01
220	176.5	20.46	168.7	16.66
230	180.9	22.24	176.7	18.39
240	185.1	24.07	184.4	20.19
250	189.1	25.95	192.1	22.07
260	193.0	27.86	199.6	24.03
270	196.8	29.81	206.9	26.07
280	200.5	31.79	214.2	28.17
290	204.1	33.82	221.3	30.35

298.15	206.9	35.49	226.9	32.17
300	207.5	35.87	228.2	32.60
310	212.6	37.97	235.1	34.91
320	225.1	40.16	242.0	37.29
330	252.7	42.52	249.3	39.75
340	311.0	45.33	257.7	42.28

Таблица 1. Продолжение

T (К)	$C_p^\circ(T)$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж·моль ⁻¹)	$S^\circ(T)$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (кДж·моль ⁻¹)
350	415.5	48.94	268.1	44.91
360	583.9	53.83	281.9	47.66
370	820.9	60.89	301.2	50.56
380	1060	70.34	326.4	53.69
390	866.0	80.62	353.1	57.10
400	456.4	86.75	368.7	60.72
410	356.1	90.76	378.6	64.46
420	328.8	94.15	386.8	68.28
430	322.7	97.41	394.4	72.19
440	323.3	100.6	401.8	76.17
450	326.1	103.9	409.1	80.23
460	307.7	107.1	416.2	84.36
470	275.6	110.0	422.4	88.55
480	266.5	112.7	428.1	92.80
490	261.4	115.3	433.5	97.11
500	257.1	117.9	438.8	101.5
510	254.1	120.5	443.8	105.9
520	254.2	123.0	448.8	110.4
530	255.9	125.6	453.6	114.9
540	258.4	128.1	458.4	119.4
550	261.1	130.7	463.2	124.0
560	263.7	133.4	467.9	128.7
570	265.9	136.0	472.6	133.4
580	267.7	138.7	477.3	138.1
590	269.1	141.4	481.9	142.9
600	270.3	144.1	486.4	147.8
610	271.4	146.8	490.9	152.7
620	272.5	149.5	495.3	157.6
630	273.6	152.2	499.7	162.6