

На правах рукописи



Шварева Алёна Геннадьевна

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

1.4.1 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород 2023

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

Научный руководитель:

Князев Александр Владимирович

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

Официальные оппоненты:

Чаусов Федор Федорович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории электронной структуры поверхности отдела физики и химии поверхности Физико – технического института Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук»

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

Ведущая организация:

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

Защита диссертации состоится «27» июня 2023 года в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603959, Нижний Новгород, просп. Гагарина 23, корп. 5.

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

Автореферат разослан _____ 2023 года

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук

Е. Н. Буланов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Общая формула соединений со структурой минерала пироклора может быть записана как $A_2B_2O_7$ (A_2MBO_6O'), соединения кристаллизуются в кубической сингонии. Структура пироклора 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 – пироклоров с общими формулами $A_2^{III}M^{IV}B^{IV}O_7$ и $A_2^{II}M^VB^VO_7$ и β – пироклоров 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.

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

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

Также особое значение для создания функциональных материалов на основе пироклоров 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 пирохлора 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. 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 $T = 298.15\text{К}$.

7. Установление закономерностей влияния природы и распределения атомов в структуре дефектного пирохлора. 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 $T = 298.15\text{К}$. 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 $KM^{IV}_{1/2}W_{3/2}O_6$ (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), 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.

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.

На защиту выносятся:

1. Условия образования и сведения о методах получения соединений 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. 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 630К и стандартных энтропий образования веществ при $T = 298.15\text{К}$.

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

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 физической химии».

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа изложена 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).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

1. Обзор литературы

Глава 1 посвящена обзору имеющейся литературы по теме диссертационного исследования. Значительное внимание в главе уделено описанию структурного типа пирохлора, выявлены особенности соединений со структурой β -пирохлора.

Описано применение соединений со структурой минерала. В зависимости от состава данные соединений могут обладать ионной проводимостью и фотокаталитическими свойствами, а также сверхпроводящие, мультиферроидные, сегнетоэлектрические и магнитные свойства.

2. Экспериментальная часть

В главе 2 представлено описание используемых реактивов и методов исследования полученных соединений. Приведены подробные описания условий синтеза исследуемых соединений методом твердофазной реакции.

В таблице 1 представлены полученные соединения и температуры, при которых они были синтезированы.

Таблица 1. Полученные соединения и температуры, при которых они были синтезированы.

Соединения	Температура синтеза, К
KNbTeO_6	773
KTaTeO_6	773
KSbTeO_6	773
$\text{KAl}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$	973
$\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$	973
$\text{KCr}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$	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

Морфологию и элементный состав полученных соединений контролировали методом растровой электронной микроскопии с использованием рентгеновского микроанализа на микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) с детектором X-MaxN 20 (Oxford Instruments). Также элементный состав полученных соединений изучали методом рентгеновской флуоресценции. Снятие спектров рентгеновской флуоресценции проводилось на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX– 900HS (от 11Na до 92U) фирмы Shimadzu с высокоточным детектором без жидкого азота.

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

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

Измерение температурной зависимости теплоёмкости для изучаемых соединений проводили на автоматизированной теплофизической установке БКТ–3 (АО ЗТ "Термис") в интервале температур от 5 до 347 К. Калориметр был испытан путем измерения теплоёмкости особо чистой меди и эталонных образцов корунда и бензойной кислоты К-2. Анализ результатов показал, что относительная стандартная погрешность измерения теплоёмкости вещества при гелиевых температурах находилась в пределах $\pm 2\%$, затем при повышении температуры до 40К уменьшалась до $\pm 0.5\%$ и равнялась $\pm 0.2\%$ при $T > 40\text{ К}$.

Для исследования теплового поведения и измерения теплоёмкости исследуемого образца в диапазоне температур от 300 до 638К использовали дифференциальный сканирующий калориметр (модель: DSC 204 F1 Phoenix, Netzsch Gerätebau, Германия). Калориметр был откалиброван и испытан на плавление *n*-гептана, ртути, олова, свинца, висмута и цинка.

Низкотемпературные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, геометрия $\theta\text{--}2\theta$) в диапазоне 2θ от 10° до 50° с шагом сканирования 0.02° с использованием приставки ТТК - 450 (Anton Paar) в интервале температур от 198 до 398 К.

Высокотемпературные рентгеновские исследования в диапазоне 298–773К проводили на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean (Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, Саранск) с шагом сканирования $0,02^\circ$ в

диапазоне $2\theta = 10^\circ \div 60^\circ$, с использованием двухкоординатного детектора Pixcel в режиме линейного сканирования и высокотемпературной приставки Anton Paar НТК 1200.

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 N_2 . 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® $\mu\text{ScoreDAC-RT(G)}$ 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 .

3. Результаты и их обсуждение

Глава 3 «Результаты и их обсуждение» состоит из 5 частей. В первой части приводятся результаты фазовой и химической идентификации полученных веществ. В части 2 представлены результаты высоко – и низкотемпературных исследований соединений KNbTeO_6 , $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$. В части 3 представлены результаты измерения теплоемкости соединений KNbTeO_6 и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ и расчёты термодинамических функций в зависимости от температуры. Часть 4 посвящена спектроскопическим исследованиям соединений KNbTeO_6 , $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ в интервале температур 993– 1223 К и давлений 0,1 – 9,2 ГПа. В части 5 сформулированы выводы по главе 3.

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) проводили на примере 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 соответственно.

Ко времени проведения данного диссертационного исследования в литературе уже имелась достаточно подробная информация о соединениях со структурой дефектного пирохлора. Данные сложные оксиды кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}m$.

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 $Fd\bar{3}m$. Исходная модель включала в себя координаты атомов в структуре $CsNbWO_6$.

На рисунке 1 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 $16c$ $(0, 0, 0)$, атомы кислорода находятся в $48f$ позициях $(x, 1/8, 1/8)$. Атомы калия располагаются в позиции $8b$ $(3/8, 3/8, 3/8)$.

Каркас структур $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$ и $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ построен 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 $16c$ $(0, 0, 0)$, атомы кислорода находятся в $48f$ позициях $(x, 1/8, 1/8)$. Атомы калия располагаются в позиции $32e$ (x, x, x) .

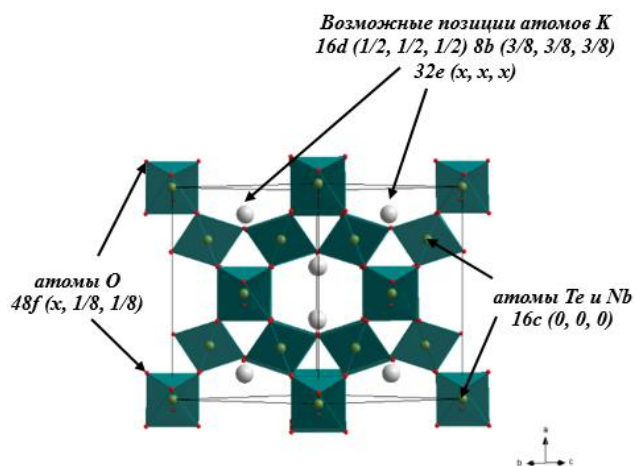


Рисунок 1 - Фрагмент структуры $KNbTeO_6$ с указанием позиции атомов.

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа атомное соотношение К, Nb, Te для $KNbTeO_6$ составило 1:1:1. Атомное соотношение К, Ti и W для $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$, и соотношение К, Fe и W для $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$, по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, оказалось близким к 1:0.5:1.5 и 1:0.33:1.67 соответственно, что подтверждает молекулярную формулу $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$ и $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$.

Для изучения закономерностей поведения соединений состава $KNbTeO_6$, $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$, $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ в условиях высоких температур были проведены низко- и высокотемпературные рентгенографические, термодинамические, спектроскопические исследования и спектроскопические исследования высокого давления.

На рисунке 2 приведена температурная зависимость параметров элементарной ячейки и фигура теплового расширения соединения KNbTeO_6 .

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.

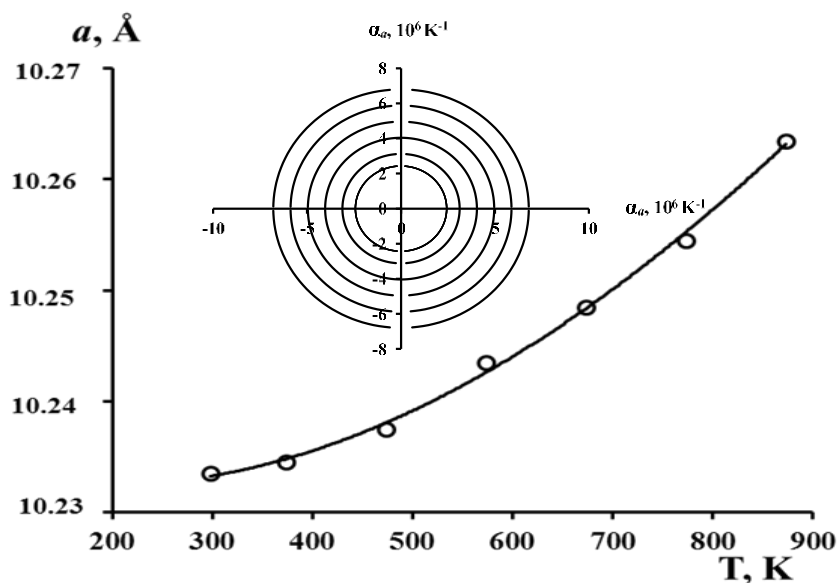


Рисунок 2 – Температурная зависимость параметров элементарной ячейки KNbTeO_6 .

Поведение соединения KNbTeO_6 в условиях высоких температур аналогично поведению большинства соединений структуры дефектного пирохлора, за исключением локальных особенностей, присущих отдельным представителям ряда. По результатам исследования, 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. Среднее значение коэффициента термического расширения в интервале температур 25–900К составляет $5.0 - 6.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что сопоставимо с коэффициентом термического расширения большинства соединений пирохлорной структуры.

При изучении соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ (рисунок 3, 4) методом высокотемпературной и низкотемпературной рентгенографии в интервале температур 173–773К 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

$KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$) происходят резкие изменения параметров элементарной ячейки - с ростом температуры параметр элементарной ячейки (a) уменьшается.

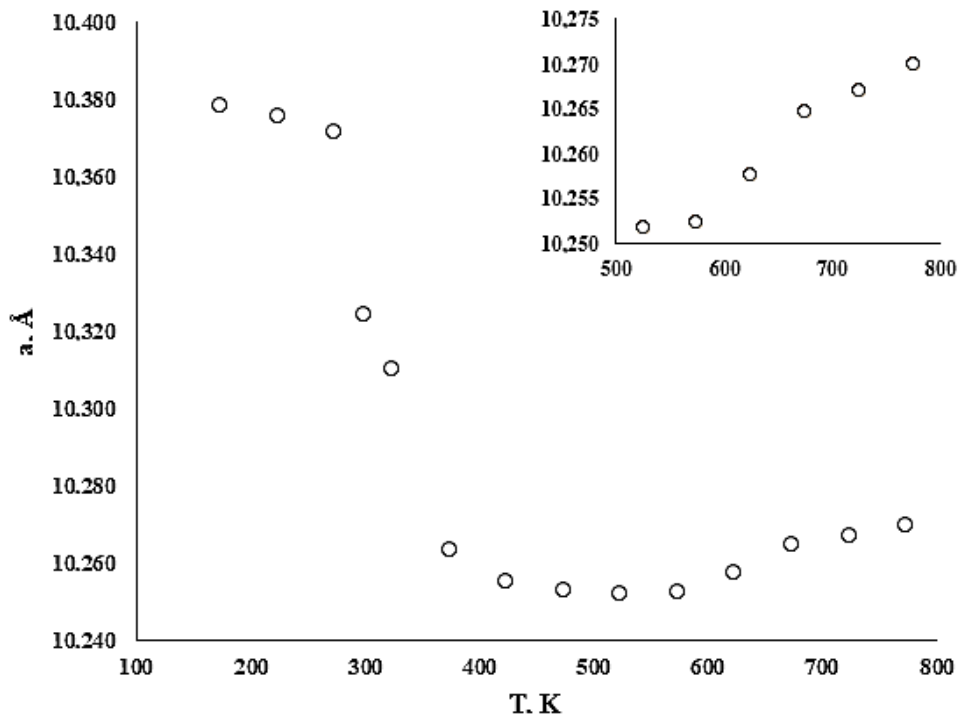


Рисунок 3 – Температурная зависимость параметров элементарной ячейки соединения $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$.

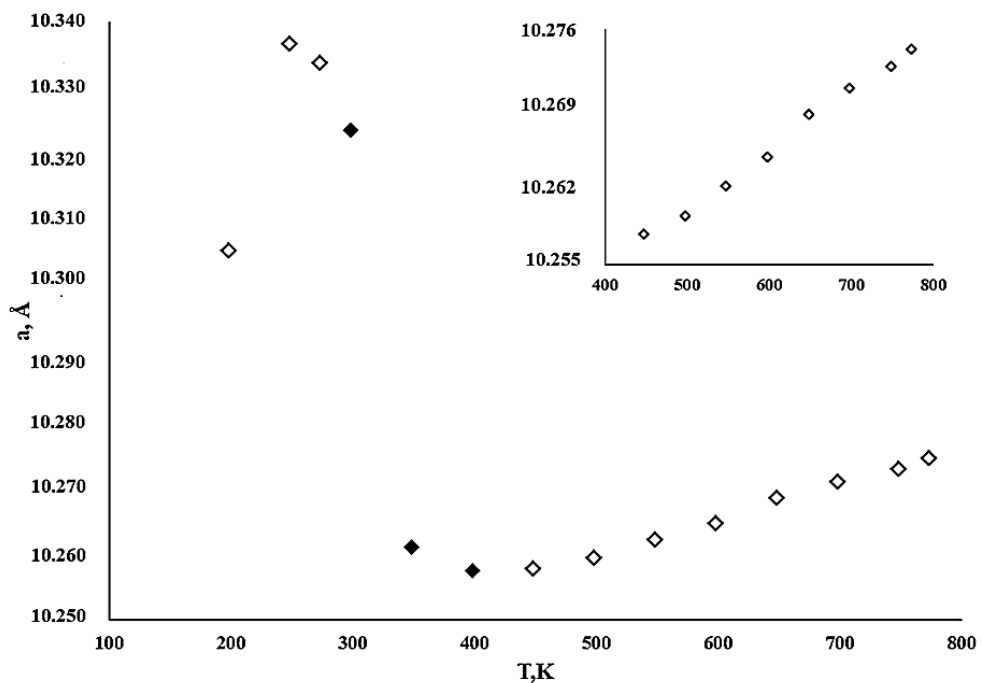


Рисунок 4 – Температурная зависимость параметров элементарной ячейки соединения $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$.

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 $Fd\bar{3}m$. Анализ рентгенограмм в интервале температур 173–773К в рамках кубической сингонии с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ 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. 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 5,6). Это приводит к выводу о том, что мы наблюдаем фазовый переход внутри кубической сингонии, который сопровождается незначительными структурными перестройками.

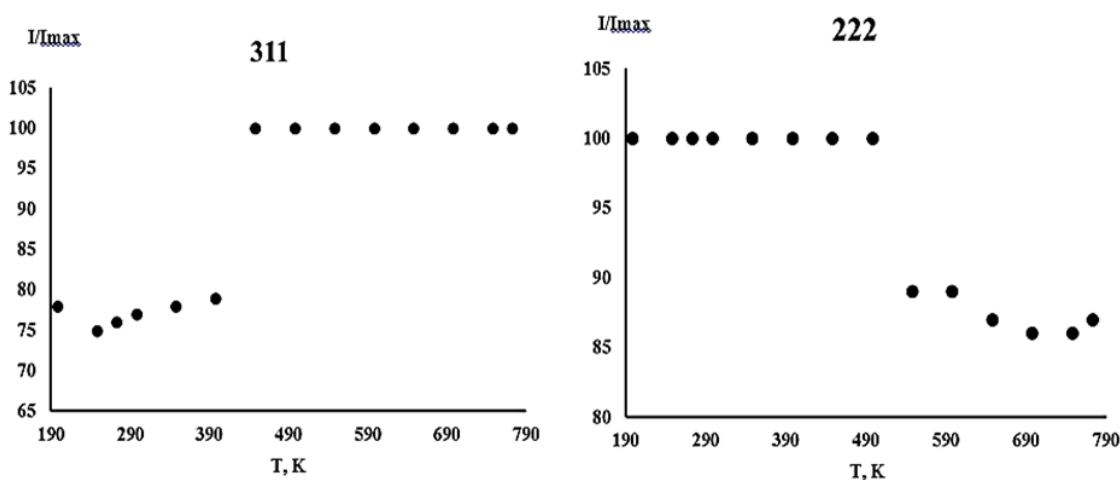


Рисунок 5 – Температурная зависимость интенсивности линий с индексами Миллера 311 и 222 рентгенограммы соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$.

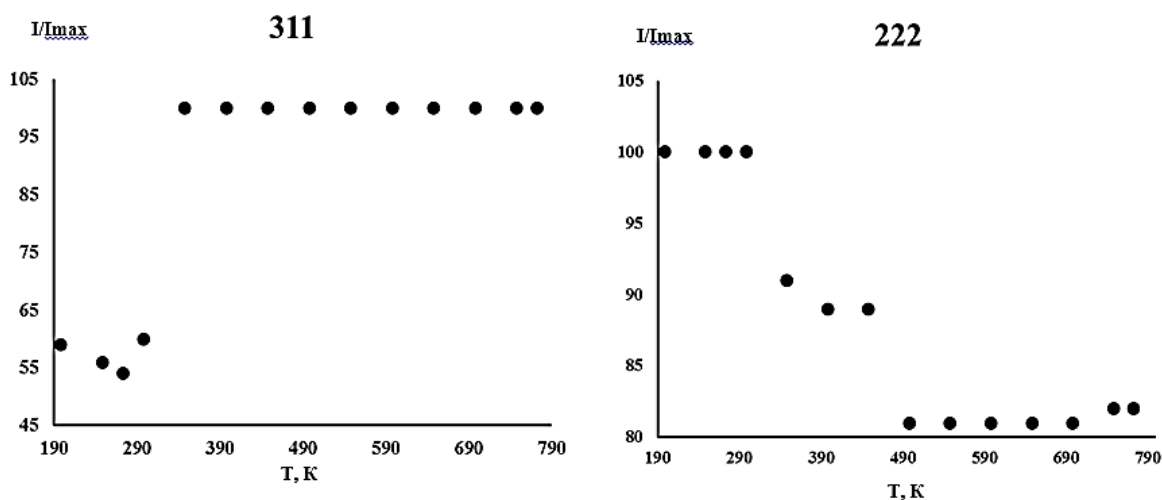


Рисунок 6 – Температурная зависимость интенсивности линий с индексами Миллера 311 и 222 рентгенограммы соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$

На следующем этапе исследований нами были проведены термодинамические исследования.

Измерения теплоёмкости соединения KNbTeO_6 проводились в температурном интервале от 6 К до 332 К. Экспериментальные значения молярной теплоемкости KNbTeO_6 в диапазоне от 6 К до 332 К и график усреднения $C_p^o = f(T)$ представлены на рисунке 7. Теплоемкость KNbTeO_6 в данном температурном интервале постепенно возрастает с повышением температуры и не показывает каких-либо особенностей.

Равномерное увеличение значений теплоемкости свидетельствует об отсутствии фазовых превращений в рассматриваемом интервале температур.

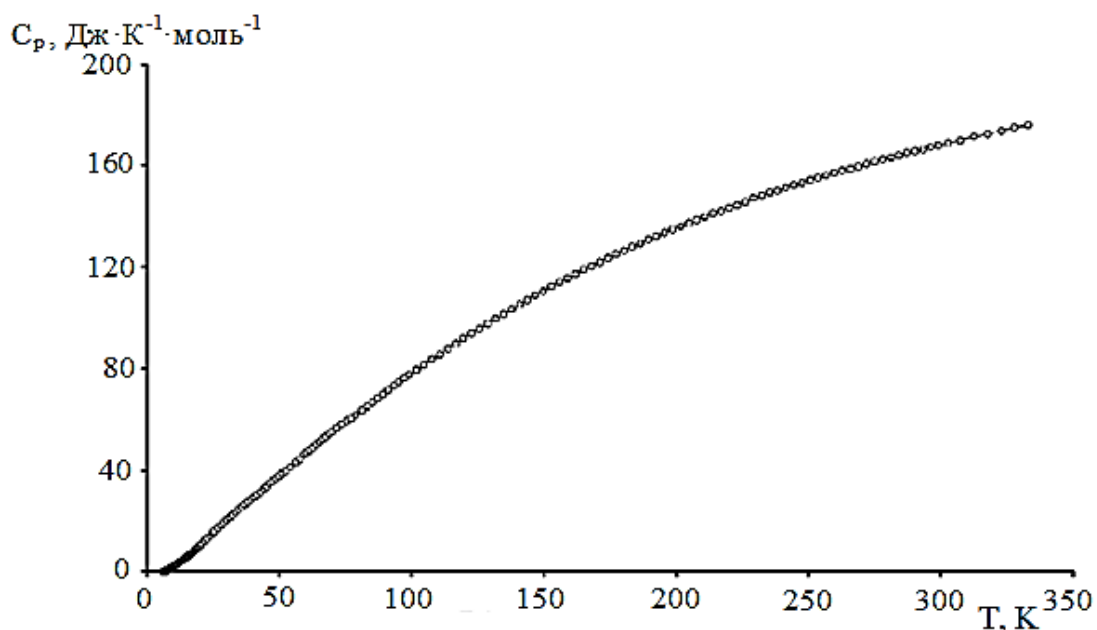


Рисунок 7 – Температурная зависимость теплоемкости соединения KNbTeO_6 .

Измерение теплоемкости соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ проводили в диапазоне температур от 5 до 638 К.

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 $C_p^o = f(T)$ представлены на рисунке 8.

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

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

$C_p/(\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1})$

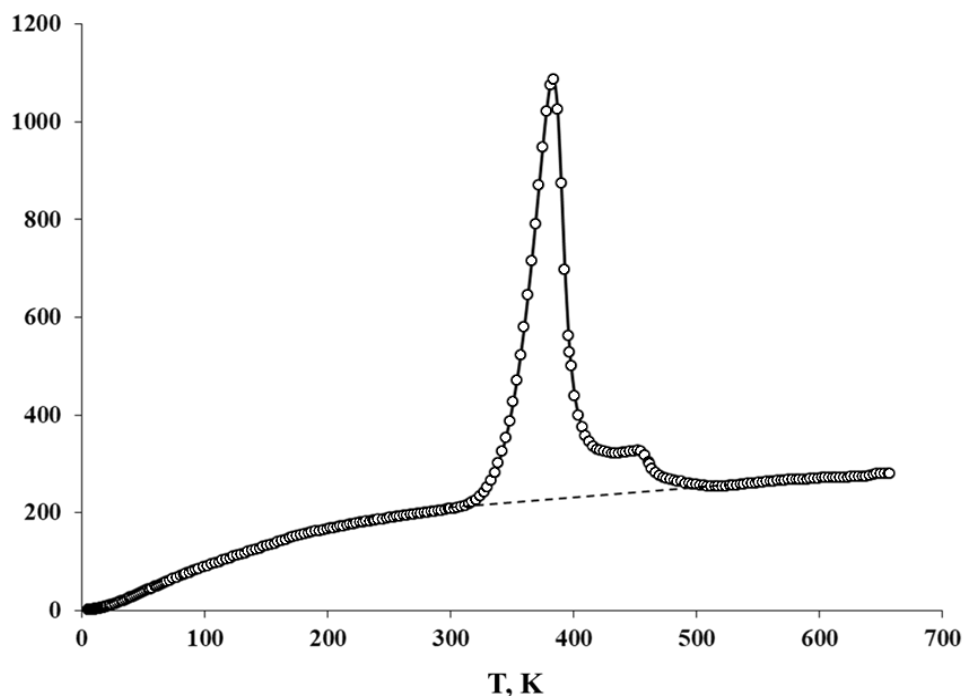


Рисунок 8 – Температурная зависимость теплоемкости соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

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

Согласно литературным данным дефектные оксиды пирохлора общей формулы $\text{KM}^{(\text{III-V})}\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_6$ ($\text{M}^{(\text{III-V})} = \text{Ti, Ge, Sn, Al, Fe, Cr, Nb, Ta, Sb}$; $\text{B}^{\text{VI}} = \text{W, Te}$) кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, 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 $\text{A}_{2u} + \text{E}_u + 2\text{F}_{2u} + 3\text{F}_{1u} + \text{A}_{1g} + \text{E}_g + 3\text{F}_{2g} + 2\text{F}_{1g}$ и $\text{A}_{2u} + \text{E}_u + \text{F}_{2u} + 2\text{F}_{1u}$ 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 $\text{A}_{2u} + \text{E}_u + \text{F}_{2u} + 2\text{F}_{1u} + \text{A}_{1g} + \text{E}_g + 2\text{F}_{2g} + \text{F}_{1g}$.

Таким образом суммарное неприводимое представление для системы дефектных пироксенов: $A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + E_g + 3T_{2u} + 4T_{2g} + 6T_{1u} + 2T_{1g}$.

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 пироксенов.

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 пироксена.

Температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния KNbTeO_6 представлена на рисунке 9.

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} .

Анализ спектров комбинационного рассеивания показывает, что при повышении температуры происходит непрерывное падение интенсивности всех полос. При 122 см^{-1} (1143 К) на спектре появляется боковая полоса (отмечена красной стрелкой на рисунке).

Полученные данные указывают на то, что в системе KNbTeO_6 наблюдается фазовый переход в интервале температур 1133–1143 К. Резкий характер наблюдаемых изменений указывает на то, что этот фазовый переход носит характер первого порядка.

Спектры комбинационного рассеяния при высоком давлении (0.1–8.4 ГПа) соединения KNbTeO_6 были получены в диапазоне длин волн от 100 до 900 см^{-1} .

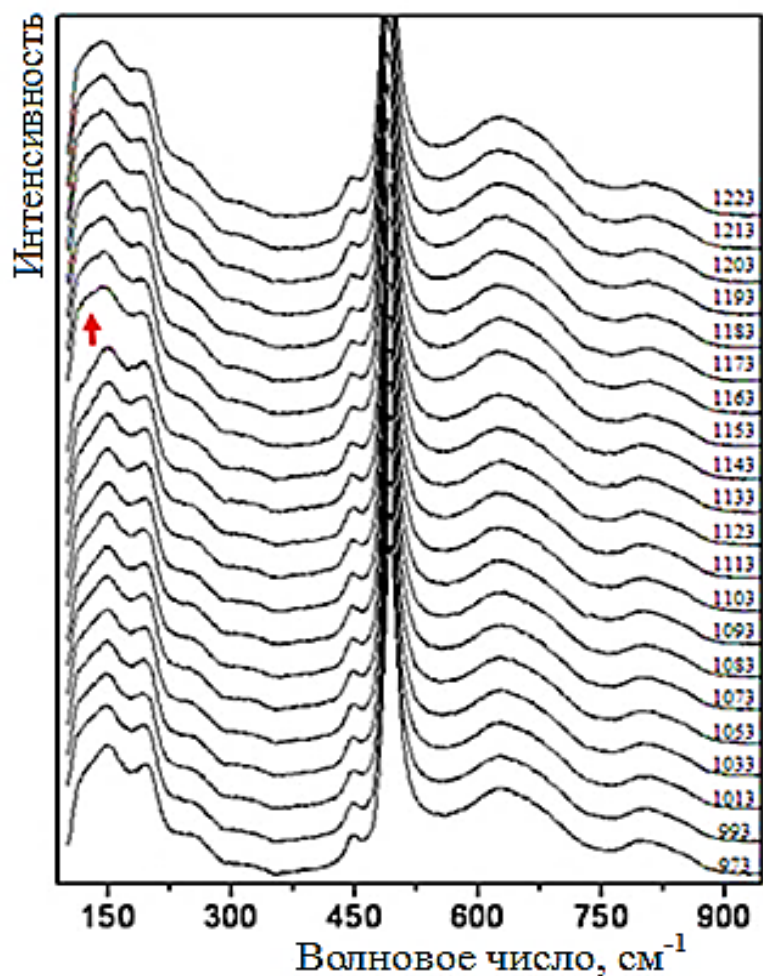


Рисунок 9 – Температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния соединения KNbTeO_6 .

На графике зависимости волнового числа от давления (рисунок 10) мы можем видеть, что в диапазоне 4.7– 6.0 ГПа происходят сильные изменения в положении большинства наблюдаемых полос.

При давлении около 4,7 ГПа наблюдается исчезновение полосы с волновым числом 150 см^{-1} (транслокация ионов калия в полостях структуры). 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.

Структурная трансформация, испытанная системой KNbTeO_6 при давлении 4,7 ГПа, являясь фазовым переходом первого рода, связана с перемещением ионов калия по полостям структуры.

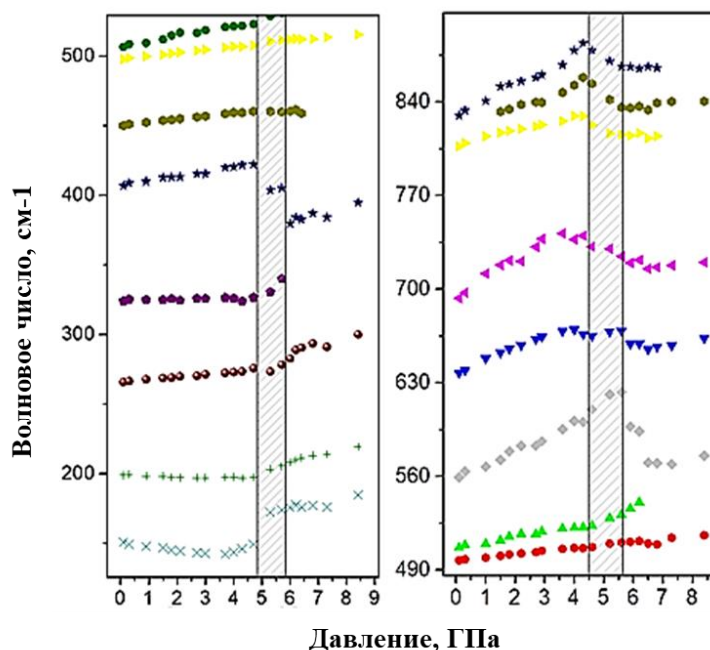


Рисунок 10 - Эволюция волновых чисел наблюдаемых полос соединения KNbTeO_6 в зависимости от давления.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям атомы щелочного элемента в соединениях со структурой минерала пирохлора занимают кристаллографические позиции 16d (1/2, 1/2, 1/2), 32e (x, x, x) и 8b (3/8, 3/8, 3/8). Следовательно, для пирохлоров возможен полиморфизм, связанный с изменением позиции атома щелочного металла. Трехмерный каркас, образованный связанными октаэдрами $[(\text{Nb}/\text{Te})\text{O}_6]$, достаточно жесткий, и размер полости, где располагаются щелочные элементы, практически не меняется, что приводит к большой подвижности атомов щелочных элементов. Согласно данным уточнения структуры 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.

Спектры комбинационного рассеяния соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ были получены в диапазоне длин волн от 100 до 1050 cm^{-1} и диапазоне давлений от 0.1 до 9.2 ГПа (рисунок 11, 12).

На графиках зависимости волнового числа от давления видна эволюция волновых чисел при увеличении давления. Для всех линий характерно изменение поведения волновых чисел в интервале 4.6 – 6.1 ГПа (для $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$) и 5.0 -6.1 ГПа (для $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$), что свидетельствует о структурных перестройках в системах $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$.

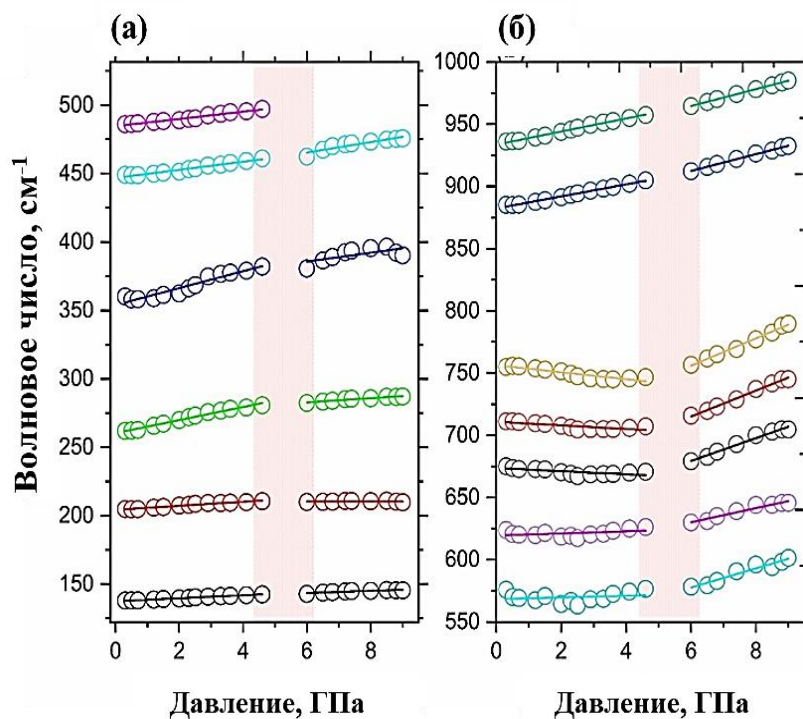


Рисунок 11 - Эволюция волновых чисел наблюдаемых полос соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ в зависимости от давления.

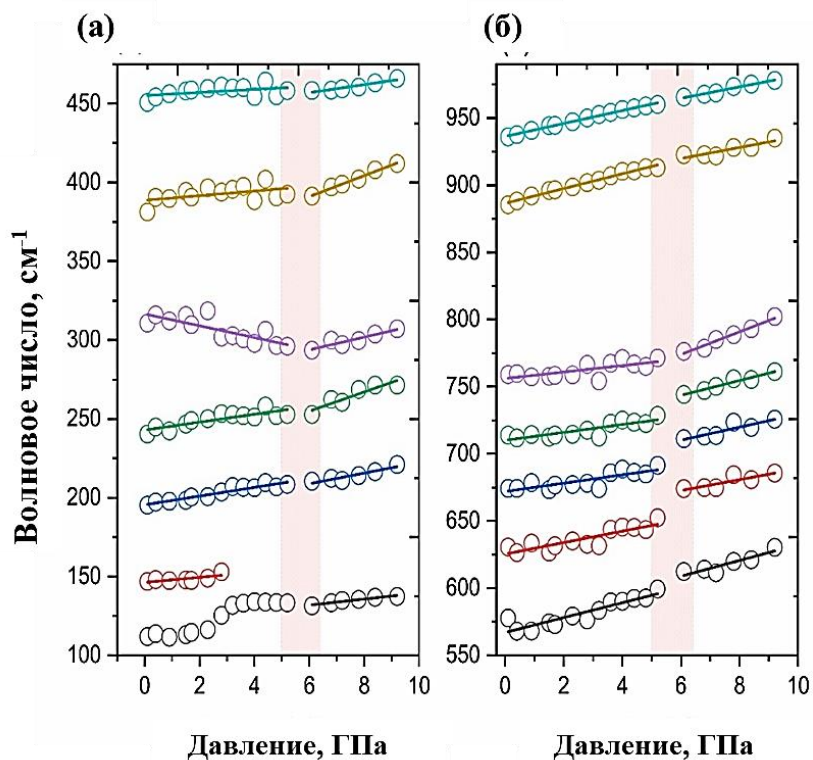


Рисунок 12 - Эволюция волновых чисел наблюдаемых полос соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ в зависимости от давления.

Полосы, с волновыми числами выше 550 см^{-1} , связанные с изгибом и растяжением октаэдрических единиц Ti/WO_6 и Fe/WO_6 , смещаются к более высоким

волновым числам, демонстрируя прерывистое колебание, выше 4.6 ГПа (для $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$) и 5.2 ГПа (для $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$) и затухают после 6.1 ГПа.

Полосы с волновыми числами 624 см^{-1} , 675 см^{-1} ($\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$) и 630 см^{-1} , 674 см^{-1} ($\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$) связаны с деформационными колебаниями октаэдрических единиц Ti/WO_6 и Fe/WO_6 , при воздействии давления на системы $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ изменяются валентные углы между связями Ti/W-O и Fe/W-O и увеличивается искажение октаэдров. Полосы с волновыми числами выше 700 см^{-1} связаны с валентными колебаниями октаэдрических единиц Ti/WO_6 и Fe/WO_6 , поэтому основное влияние давления на эти моды заключается в непрерывном изменении межатомных расстояний.

Пирокслоры с общей формулой $\text{KM}^{(\text{III-V})}\text{V}^{\text{VI}}\text{O}_6$, 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.

Каркасные конструкции пирокслорного 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 М и В, 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 пирокслора.

Медицинский аспект

Одной из актуальнейших задач современного российского здравоохранения (ветеринарии) является создание и развитие отечественного производства современных высокоэффективных антибактериальных и противопаразитарных препаратов.

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.

Полисурьмяная кислота со структурой минерала пирохлора выступает в качестве перспективной субстанции для создания противопаразитарного препарата. В качестве биосовместимой матрицы выступает гидролизованный лигнин.

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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом твердофазного синтеза синтезировано 9 соединений с общей формулой $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{IV}} - \text{Ge, Ti, Sn}$), $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Fe, Cr}$), $\text{KV}^{\text{V}}\text{TeO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} - \text{Nb, Ta, Sb}$). 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 – 773К, 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 К (KNbTeO_6) и 5 – 638 К ($\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$). 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 – 500К. 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., Ягодковский 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. **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.;

2. **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.;

3. **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.).