

КУЗНЕЦОВА НАТАЛЬЯ ЮРЬЕВНА

**СЛОЖНЫЕ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ
ПЕРВОЙ И ПЯТОЙ ГРУППЫ. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2011

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Черноруков Николай Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Ширяев Владимир Семенович
(Институт химии высокочистых
Веществ им. Г.Г. Девярых РАН)

доктор химических наук, профессор
Воротынцев Владимир Михайлович
(Нижегородский государственный
технический университет им. Р.Е. Алексеева)

Ведущая организация: Самарский государственный
университет
(г. Самара)

Защита состоится « _____ » _____ 2011 г. в _____ час.

на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при
Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу
603950, г. Н.Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан « _____ » _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., профессор

Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Одним из перспективных классов неорганических материалов являются сложные оксиды вольфрама. Они нашли применение в качестве суперионников, эффективных катализаторов, сегнетоэлектриков и других материалов.

Для решения реальных технологических задач, помимо информации о полезных, с точки зрения материаловедения, свойствах вещества, так же необходимы данные о физико-химических характеристиках объекта. Недостаток подобных сведений затрудняет, а зачастую делает невозможным создание нового функционального материала в связи с невыполнимостью прогноза поведения данного вещества в процессе дальнейшей эксплуатации.

В связи с вышеизложенным проведение оптимизации методик синтеза, получение неизвестных ранее представителей ряда $M^I B^V W O_6 \cdot n H_2 O$ ($M^I - H_3 O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$; $B^V - V, Nb, Sb, Ta$; $n=0,1$), изучение взаимосвязи между структурой соединений и их свойствами, а так же исследование термодинамических и теплофизических характеристик соединений представляется весьма актуальной задачей.

Цель работы

Целью диссертационной работы является синтез и комплексное структурное и физико-химическое исследование сложных оксидов вольфрама различных структурных типов.

Для достижения этой цели на разных этапах ее выполнения были поставлены следующие задачи:

- оптимизация методов синтеза сложных оксидов вольфрама с общей формулой $M^I B^V W O_6 \cdot n H_2 O$ ($M^I - H_3 O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$; $B^V - V, Nb, Sb, Ta$; $n=0,1$);
- изучение кристаллической структуры методами полнопрофильного рентгеновского анализа и колебательной спектроскопии;
- определение кристаллохимических границ существования и закономерностей структурообразования в изучаемых рядах сложных оксидов;

- исследование термической устойчивости и фазовых переходов сложных оксидов вольфрама методом высокотемпературной рентгенографии;
- определение термодинамических функций изучаемых соединений;
- изучение диаграмм состояния и изоморфизма в бинарных и тройных системах исследуемых сложных оксидов;
- установление взаимосвязей между строением и свойствами сложнооксидных соединений вольфрама, включая термодинамические и теплофизические характеристики.

Научная новизна полученных результатов

1. Разработаны оптимальные методики синтеза, позволившие получить образцы сложных оксидов вольфрама с общей формулой $M^I B^V W O_6 \cdot n H_2 O$ ($M^I - H_3 O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$; $B^V - V, Nb, Sb, Ta$; $n=0, 1$) с высокой степенью кристалличности.
2. Методами полнопрофильного рентгеновского анализа и колебательной спектроскопии изучена кристаллическая структура соединений и выявлено существование двух структурных типов в рамках рассматриваемых кристаллохимических рядов – браннерита $M^I V W O_6$ ($M^I - Li, Na$) и пирохлора $M^I B^V W O_6 \cdot n H_2 O$ ($M^I - H_3 O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$; $B^V - Nb, Sb, Ta$; $n=0,1$).
3. Изучены термическая устойчивость и фазовые переходы синтезированных соединений, определены коэффициенты теплового расширения для 11 представителей ряда, установлены продукты термораспада;
4. Впервые определены стандартные энтропии образования пяти соединений исследуемых сложных оксидов: $Li V W O_6, Na V W O_6, K S b W O_6, R b N b W O_6, C s T a W O_6$. Полученные термодинамические функции были использованы для выявления закономерностей структурообразования в изучаемом ряду соединений.
5. Проведено термодинамическое моделирование смешения, построены диаграммы состояния для систем твердых растворов замещения $Li V W O_6 - Na V W O_6$ и $K N b W O_6 - K S b W O_6 - K T a W O_6$. Предложена математическая

модель субрегулярных твердых тройных растворов, имеющая прогностический характер.

Практическая ценность выполненной работы

Работа представляет собой комплексное исследование сложных оксидов вольфрама с общей формулой $M^I B^V W O_6 \cdot n H_2 O$ ($M^I - H_3 O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$; $B^V - V, Nb, Sb, Ta$; $n=0,1$). Полученные в ходе проведенного диссертационного исследования сведения об особенностях структурообразования в изученных кристаллохимических рядах, химической и термической стабильности соединений, их устойчивости к тепловым ударам, являются основополагающими при конструировании новых материалов с заданными свойствами. Спектроскопические, физико-химические, и термодинамические характеристики так же могут быть использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием изученных соединений и включены в соответствующие базы данных и справочные издания по неорганической химии и химической термодинамике.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- условия образования и сведения о методах синтеза (реакции ионного обмена и взаимодействия в твердой фазе) соединений, образующихся в системе $M^I_2 O - B^V_2 O_5 - W O_3$ ($M^I - H_3 O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$; $B^V - V, Nb, Sb, Ta$);
- изучение кристаллической структуры сложных оксидов вольфрама методами Ритвельда и колебательной спектроскопии, кристаллохимическая систематика, закономерности структурообразования и границы существования соединений, образующихся в системе $M^I_2 O - B^V_2 O_5 - W O_3$;
- высокотемпературные исследования сложных оксидов вольфрама разных структурных типов, классификация обнаруженных фазовых переходов, термическая устойчивость;
- результаты, полученные методом адиабатической вакуумной калориметрии, по определению энтропии образования, анализ полученных термодинамических функций и особенностей структурообразования в исследуемом ряду соединений;

- исследование диаграмм состояния и изоморфизма бинарной ($\text{LiVWO}_6 - \text{NaVWO}_6$) и двух тройных систем ($\text{KNbWO}_6 - \text{KSbWO}_6 - \text{KTaWO}_6$ и $\text{KTaWO}_6 - \text{RbTaWO}_6 - \text{CsTaWO}_6$) твердых растворов и термодинамические модели его описания.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на XVI Международном совещании «Кристаллохимия и рентгенография минералов-2007» (Миасс, 2007г.), «Modern problems of Condensed Matter – 2007» (Kyev. Ukraine. 2007), Шестой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009», Всероссийской конференции «Современные проблемы термодинамики и теплофизики» (Новосибирск, 2009г.), 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT-2010 (Tsukuba, Japan 2010), а также на различных региональных конференциях.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 9 статей в рецензируемых академических журналах и три направлены в печать:

1. Черноруков, Н.Г. Изучение изоморфизма и фазовой диаграммы системы $\text{LiVWO}_6 - \text{NaVWO}_6$. / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, Н.Ю. Кузнецова // Журнал неорганической химии. - 2011. - В печати.
2. Knyazev, A. Physicochemical investigation and thermodynamics of oxides compounds of uranium and phase for immobilization of radionuclides. / A. Knyazev, N. Chernorukov, N. Kuznetsova, I. Tananaev // *Thermochimica Acta. Special Issue: ICCT 2010.* - In print.
3. Knyazev, A. Raman and IR studies of $\text{TaWO}_{5.5}$, ASbWO_6 (A=K, Rb, Cs, Tl) and $\text{ASbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A=H, NH_4 , Li, Na) pyrochlore oxides. / A. Knyazev, M. Maczka, N. Kuznetsova, M. Ptak, L. Macalik // *Journal of Raman spectroscopy.* - 2011. - In print.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 149 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, приложения,

списка цитируемой литературы, включающего 111 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 39 рисунков и 23 таблицы в основном тексте, а также 6 таблиц в приложении.

Основное содержание работы

Глава I. Общие сведения о структуре и свойствах соединений, образующихся в системе $M^I_2O - B^V_2O_5 - WO_3$ ($M^I - H_3O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; B^V$ –элементы пятой группы)

В данной главе представлены и проанализированы имеющиеся в литературе сведения о возможных соединениях, образующихся в системе $M^I_2O - B^V_2O_5 - WO_3$. Рассмотрены структурные типы, реализующиеся в данной системе.

В обзоре литературы особое внимание уделяется проведенным ранее исследованиям в области синтеза, изучения строения и определения физико-химических свойств соединений состава $M^I B^V WO_6 \cdot nH_2O$. Рассмотрены перспективы применения сложных оксидов вольфрама в качестве ионных проводников, эффективных катализаторов и др.

При проведении анализа имеющихся публикаций, отмечено, что информация носит ограниченный и фрагментарный характер, отсутствие системного подхода не дает объективного представления о многообразии составов и свойствах соединений $M^I B^V WO_6 \cdot nH_2O$. В результате обобщения представленных сведений, были сформулированы задачи исследования и приведены методы их решения.

Глава II. Реактивы, аппаратура, методы исследования и анализа

В данной главе охарактеризованы исходные реактивы и методы исследования, использованные в работе.

Элементный состав полученных соединений контролировали методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра EDX-900HS (от $_{11}Na$ до $_{92}U$) фирмы Shimadzu с высокоточным детектором без жидкого азота. Фазовый анализ и съемку рентгенограмм для уточнения кристаллических структур по порошковым данным при комнатной

температуре проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK α -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования 0.02°, в интервале 2 θ 10-120°. Уточнение структур проводили методом Ритвельда с использованием программы RIETAN-97. Высокотемпературные рентгеновские исследования в интервале 298–1273К проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 с использованием приставки HA-1001 Shimadzu. ИК спектры соединений записывали с помощью ИК-фурье-спектрометра 575C FTIR фирмы Bio-rad в диапазоне волновых чисел 1200-50см⁻¹*. Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре Bruker RFS 100/S в диапазоне волновых чисел 1200-50см⁻¹*. Спектры диффузного отражения при комнатной температуре были исследованы в интервале длин волн 200-2500нм с помощью спектрофотометра Cary 5E UV-VIS-NIR фирмы Varian, оснащенного диффузной отражающей приставкой.* Термические исследования были проведены на дифференциальном сканирующем калориметре Labsys Setaram при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин в атмосфере аргона. В экспериментах использовали платиновые и никелевые тигли. При изучении температурных зависимостей изобарных теплоемкостей соединений использовали теплофизическую установку БКТ-3 в области температур 5–350К и автоматизированный термоаналитический комплекс АДКТТМ в области температур 300–670К.

Глава III. Синтез, строение и физико-химические свойства сложных оксидных соединений с общей формулой M^IV^VWO₆·nH₂O

Для синтеза изучаемых соединений использовали два метода: реакцию в твердой фазе и реакцию ионного обмена. С помощью первого метода получены фазы устойчивые в интервале температур проведения твердофазного синтеза, к которым относятся соединения с общей формулой M^IV^VWO₆(M^I –K, Rb, Cs, Tl; V^V –Nb, Sb, Ta), содержащие крупные атомы одновалентных элементов с r \geq 1.38Å, и производные ряда ванадия M^IV^VWO₆(M^I –Li, Na, Cs). Реакцию в

* Институт низкотемпературных и структурных исследований Польской Академии Наук (Польша, г. Вроцлав)

твердой фазе проводили между соответствующим оксидом элемента пятой группы (V), оксида вольфрама (VI) и нитратов одновалентных элементов при температуре от 873 до 1173К в течении 10-20 часов.

Вторым методом получены фазы состава $M^I B^V W O_6 \cdot H_2 O$ (M^I –H, Li, Na; B^V –Nb, Sb, Ta). Водородную форму $H_3 O B^V W O_6$ (B^V = Nb, Sb, Ta) синтезировали кипячением на песчаной бане в колбе с обратным холодильником навески $K B^V W O_6$ с раствором серной кислоты. Полноту обмена контролировали энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализом. Сложные оксиды вольфрама состава $M^I B^V W O_6 \cdot H_2 O$ (M^I = Li, Na; B^V = Nb, Sb, Ta) синтезировали путем потенциометрического титрования водородной формы.

Полученные методом ионного обмена соединения являются кристаллогидратами и на каждую формульную единицу содержат одну молекулу воды, что было доказано гравиметрически. Следует отметить, что обе методики синтеза являются достаточно производительными и хорошо контролируемы. Несмотря на некоторую кажущуюся сложность метода ионного обмена, этот метод является единственным способом получения указанных соединений, поскольку температура их термораспада значительно ниже, чем температура потенциально возможного синтеза в твердой фазе.

Таким образом, методами твердофазного синтеза и реакции ионного обмена получены 25 соединений. Элементный состав и фазовая индивидуальность полученных соединений установлена методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

Как показали наши исследования соединения с общей формулой $M^I B^V W O_6 \cdot n H_2 O$ (M^I –H₃O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; B^V –V, Nb, Sb, Ta; n=0,1) могут кристаллизоваться в кубической и моноклинной сингонии с пространственными группами Fd3m и C2/m соответственно. При этом большинство соединений, а именно 23 из 25 изученных, кристаллизуются в структурном типе дефектного пирохлора (Fd3m), а два из них (LiVWO₆ и NaVWO₆) в структурном типе браннерита (C2/m). Результаты аналитического индицирования всех изученных соединений представлены в табл.1.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (Å) соединений с общей формулой $M^I B^V WO_6 \cdot nH_2O$ ($M^I - H_3O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$; $B^V - V, Nb, Sb, Ta$; $n=0; 1$)

$M^I \backslash B^V$	Li	Na	K	H_3O	Tl	Rb	Cs
V	$a=9.3699(2)$ $b=3.67063(6)$ $c=6.6258(2)$ $\beta=112.134^\circ(2)$	$a=9.4422(1)$ $b=3.67734(4)$ $c=7.2345(1)$ $\beta=111.769^\circ(1)$					$10.2056(3)$
Sb	10.2507(14)	10.2649(13)	$10.23671(7)$	10.2959(15)	$10.2490(9)$	$10.2295(19)$	$10.2867(4)$
Nb	10.4291(6)	10.4429(9)	$10.5001(1)$	10.4204(7)	$10.3872(8)$	$10.3670(9)$	$10.3944(7)$
Ta	10.3836(9)	10.3882(15)	$10.4695(1)$	10.3769(14)	$10.3570(12)$	$10.3377(14)$	$10.3793(2)$

Жирным шрифтом выделены кристаллогидраты $M^I B^V WO_6 \cdot H_2O$
Курсивом выделены параметры полученные методом Ритвельда

Структура соединений является определяющей при изучении их физико-химических характеристик. Поэтому для получения более полной структурной информации мы провели полнопрофильный рентгеновский анализ методом Ритвельда 8 соединений: $M^I VWO_6$ ($M^I - Li, Na, Cs$), $KB^V WO_6$ ($B^V - Nb, Sb, Ta$), $CsB^V WO_6$ ($B^V - Sb, Ta$). В качестве исходных моделей использовали координаты атомов $RbNbWO_6$ для уточнения структуры соединений, кристаллизующихся в структурном типе дефектного пирохлора и $NaVMoO_6$ для проведения полнопрофильного анализа сложных оксидов со структурой браннерита.

Выбор данных моделей обусловлен подобием их рентгенограмм и изучаемых нами соединений. Кроме того, только для $RbNbWO_6$ и $NaVMoO_6$ в литературе приведены точные структурные данные, полученные с монокристаллического образца. Следует отметить, что для структурного типа дефектного пирохлора возможно три варианта расположения одновалентного атома - это кристаллографические позиции 16(d), 8(b) и 32(e). Поэтому уточнение структур проводили в трех различных моделях и только в одной из них наблюдалось наименьшее значение фактора недоверности.

На рис.1. в качестве примера, иллюстрирующего проведение уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда, показаны экспериментальные, вычисленные, штрих- и разностные дифрактограммы натрий ванадий вольфрам оксида и цезий тантал вольфрам оксида, кристаллизующихся в моноклинной сингонии и кубической сингониях соответственно. Как видно из

представленных данных, наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и вычисленных дифрактограмм.

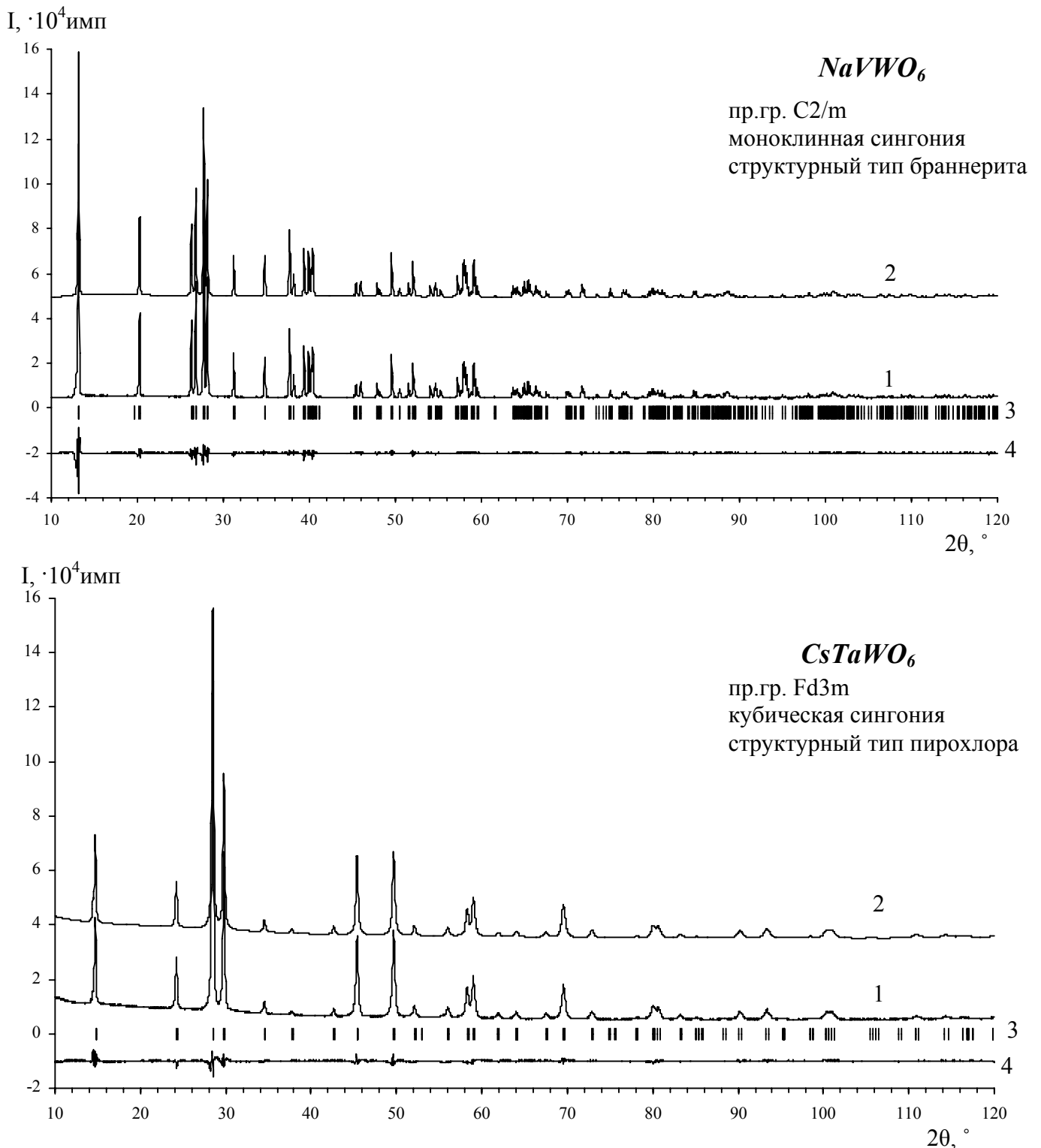


Рис.1. Экспериментальные (1), вычисленные (2), разностные (4) дифрактограммы. NaVWO_6 и CsTaWO_6 . Положения брэгговских рефлексов (3).

Установлено, что сложные оксиды вольфрама со структурой браннерита имеют слоистое строение. На рис.2а приведен фрагмент структуры NaVWO_6 .

Слои состава VWO_6 построены из связанных ребрами искаженных октаэдров, образованных атомами ванадия и вольфрама. Атомы натрия расположены в межслоевом пространстве, образуя координационные полиэдры NaO_6 .

Сложные оксиды вольфрама со структурой пирохлора имеют каркасное строение. На рис.2б представлен фрагмент структуры $CsTaWO_6$, построенный по полученным кристаллографическим данным. Каркас состоит из октаэдров WO_6 и TaO_6 , объединенных по общим вершинам и образующих гексагональные каналы, в которых локализованы атомы Cs, имеющие октаэдрическую координацию.

Для выявления закономерностей структурообразования в изучаемых рядах целесообразно рассмотреть влияние размерного фактора.

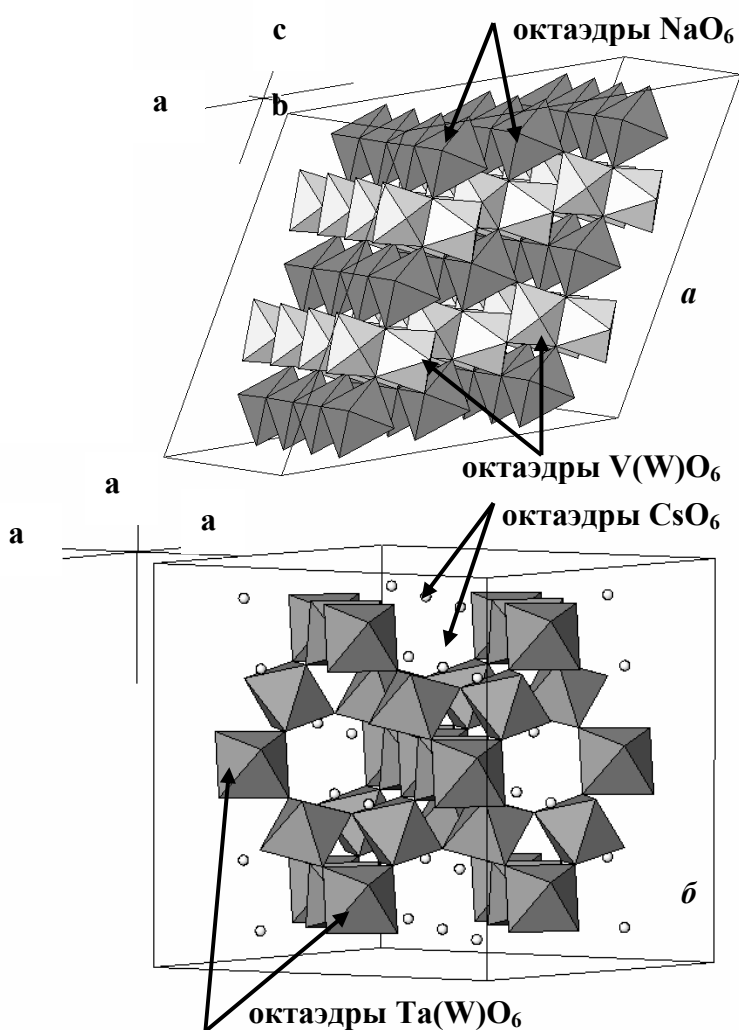


Рис.2. Фрагменты кристаллических структур: а- $NaVWO_6$, б- $CsTaWO_6$.

Как показали наши исследования, для образования соединений кислородно-октаэдрического типа в морфотропном ряду $M^IVB^VWO_6$ необходимо, чтобы размер второго каркасообразующего атома не отличался более чем на 10% по размеру от атома вольфрама. Этому критерию отвечают четыре элемента пятой группы: V, Sb, Nb, Ta. В случае атомов с меньшим радиусом, например, фосфора, известно образование только одного соединения данной стехиометрии $NaPWO_6$, в котором атом фосфора образует тетраэдрическую координацию, тогда как производные с азотом и

мышьяком в литературе отсутствуют. Соединения, содержащие атом с большим радиусом (Bi), вероятно, не существуют, поскольку данные о них не представлены в публикациях и нам их синтезировать не удалось.

Таблица 2. Кристаллохимическая систематика соединений с общей формулой $M^I B^V W O_6$ ($M^I - H_2O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$; $B^V - V, Nb, Sb, Ta$)

$M^I \backslash B^V$	Li	Na	K	H ₂ O	Tl	Rb	Cs
V	структурный тип браннерита		не идентифицированная смесь фаз				
Sb		структурный тип пироклора					
Nb							
Ta							

 структурный тип колумбита (PbO₂)
 структурный тип рутила (TiO₂)

Рассмотрим самый распространенный структурный тип в данном морфотропном ряду – пироклоры, в котором кристаллизуется 23 из 25 соединений. Они могут существовать в форме кристаллогидратов и безводных соединений. При этом наличие кристаллизационной воды не приводит к изменению структурного типа. Как видно из представленных структурных данных (табл. 1), каркас сложных оксидов со структурой пироклора обладает достаточной жесткостью и слабо зависит от размера атома, располагающегося в гексагональных каналах, при этом роль атома M^I заключается в стабилизации структуры. Поэтому, для проведения кристаллохимической систематики целесообразно рассматривать зависимость длины связи M^I-O от суммы кристаллохимических радиусов кислорода и одновалентного элемента. Кроме того, полость для M^I будет тем больше, чем меньше размер октаэдров $B^V(W)-O_6$. Согласно полученным структурным данным, размер октаэдров уменьшается в следующем порядке: Nb, Ta, Sb, V, а следовательно становятся уже кристаллохимические границы для образования структуры пироклора в рядах

$M^I B^V W O_6$ вследствие того, что размер полости будет существенно больше возможной ионно-ковалентной связи металла с кислородами каркаса.

С помощью реакции в твердой фазе могут быть получены соединения, для которых отношение длин связей M^I-O к сумме кристаллохимических радиусов кислорода и щелочного элемента не превышает 14%. Соединения с меньшими катионами менее термически стабильны и поэтому не могут быть получены реакциями в твердой фазе, поскольку гипотетическая температура синтеза превышает температуру термораспада. Однако соединения с малыми катионами в ряду пироклора в данной работе были получены реакциями ионного обмена, что невозможно осуществить для производных ванадия, в связи с высокой растворимостью в кислых средах этого элемента. В результате попыток проведения ионного обмена твердофазный продукт имел иную стехиометрию с меньшим содержанием ванадия.

В связи с вышесказанным на соединениях состава $M^I B^V W O_6$ при уменьшении размера атома M^I наблюдается морфотропный переход в структурный тип браннерита (табл.2).

Наш кристаллохимический анализ показал, что неизвестно ни одного сложнооксидного соединения со структурой браннерита, в котором бы в позиции M^I находился атом более чем 1.02\AA . Поэтому, нами получены только два представителя этого ряда. В связи с вышеизложенным, существует ряд составов в рамках системы $M^I B^V W O_6$, при которых невозможно образование индивидуальных соединений (табл.2). Кроме того, производные лития $LiNbWO_6$ и $LiSbWO_6$ имеют несколько модификаций, в связи с тем, что находятся вблизи кристаллографической границы ряда пироклоров. Они могут кристаллизоваться в структурных типах колумбита (PbO_2) и рутила (TiO_2).

Для выявления особенностей структуры соединений в качестве дополнения к рентгенографическому исследованию было проведено изучение сложных оксидов состава $M^I SbWO_6 \cdot nH_2O$ ($M^I - H_3O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; n=0,1$), $KB^V W O_6$ ($B^V - Nb, Sb, Ta$) и $TaWO_{5.5}$ с помощью ИК и КР спектроскопии.

Для полноценного спектроскопического описания исследуемых оксидов был проведен анализ колебаний с позиции теории групп и выполнено отнесение всех полос в спектрах. Для браннеритов с симметрией C_{2h}^3 характерно 27 колебаний, а в пирохлорах с симметрией O_h^7 наблюдается 21 мода. Изменение количества полос поглощения по сравнению с теоретически возможным обусловлено повышением или понижением симметрии координационных полиэдров. Увеличение количества полос поглощения у кубических пирохлоров свидетельствует о образовании псевдокубической структуры.

Например, в исследуемом ряду Sb-содержащих пирохлоров обнаружено расщепление полосы валентных колебаний каркасообразующих октаэдров в случае $CsSbWO_6$. Хотя рентгеновские данные свидетельствуют о кубической сингонии этого соединения, наличие четкого расщепления предполагает, что симметрия может быть ниже кубической. Другим доказательством служит то, что остальные полосы в КР спектре для данного соединения также значительно шире, чем соответствующие полосы других Sb-содержащих пирохлоров. Остальные соединения согласно полученным спектрам являются изоструктурными.

Сложные оксиды вольфрама со структурой браннерита в отличие от соединений со структурой пирохлора имеют более разрешенный спектр, что связано, на наш взгляд, с низкой симметрией этих соединений и большей их близостью к координационным соединениям, нежели к оксидам.

Таким образом, совокупность структурных и спектроскопических данных позволила определить кристаллохимические границы существования и закономерности структурообразования в изучаемых рядах.

Для количественного описания процессов с участием изучаемых соединений и выявления критериев их устойчивости нами впервые осуществлены термодинамические исследования. Сочетание методов высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии и термического анализа (ТГ-ДТА) позволило установить ряд особенностей процессов, проходящих в соединениях при нагревании. В качестве объектов исследований нами выбраны

11 представителей изучаемого ряда $M^I B^V W O_6$ ($M^I - H_3O, Li, Na, K, Rb, Cs$; $B^V - V, Nb, Sb, Ta$) и $TaWO_{5.5}$ (табл.3), включающие в себя все соединения со структурой браннерита и оксиды со структурой пирохлора, в которых атом M^I занимает различные кристаллографические позиции.

Установлено, что все изученные соединения, за исключением водородной формы характеризуются высокой термической стабильностью и претерпевают распад по одному из следующих механизмов: инконгруэнтное или конгруэнтное плавление и термораспад в твердой фазе.

Таблица 3. Температуры термораспада, плавления и фазовых переходов

Соединение	T_1, K	$T_2/T_3, K$	$T_{dec/melt}, K$
H_3OTaWO_6	-	-	376↓
$LiVWO_6$	-	-	1022 ↓
$NaVWO_6$	-	-	1031 ↓
$KNbWO_6$	-	-	1323↓
$KSbWO_6$	-	1299↓	1360↓
$KTaWO_6$	-	-	1446↓
$RbNbWO_6$	356.5↓, 361.6↓	-	1458↓
$RbTaWO_6$	-	-	1528**
$CsVWO_6$	620↓, 724↓	-	1073*
$CsTaWO_6$	802↓, 990↓	1257↑	1588**
$TaWO_{5.5}(Fd3m)$	-	954 ↑	>1673

↓ - эндотермический эффект

↑ - экзотермический эффект

* - распад атермичный

** - температура распада определена визуально-политермическим методом

В соединениях со структурой минерала пирохлора были обнаружены фазовые переходы в интервале температур 320-1310К(табл.3), тогда как, в сложных оксидах со структурой браннерита полиморфизм отсутствует.

Фазовые переходы, обнаруженные в сложных оксидах со структурой пирохлора, были дополнительно подтверждены с помощью высокотемпературной рентгенографии и условно отнесены к трем типам:

1). обратимые переходы без изменения структурного типа; 2). необратимые переходы без изменения структурного типа; 3). необратимые переходы с изменением структурного типа. Порядок переходов в предложенной классификации построен по принципу радикальности изменений в кристаллической структуре.

Переходы первого типа наблюдаются в виде двух последовательных эндотермических эффектов и обнаружены на трех соединениях состава RbNbWO_6 , CsVWO_6 и CsTaWO_6 , и они, согласно исследованиям зависимости диэлектрической проницаемости от температуры, связаны с переходом из параэлектрического в ферроэлектрическое состояние.

Переходы второго типа выявлены на соединениях состава CsTaWO_6 и KSbWO_6 . Они, вероятно, связаны со сменой кристаллографических позиций атомов одновалентного элемента.

Переход третьего типа обнаружен только на одном соединении состава $\text{TaWO}_{5.5}$, образующемся при дегидратации водородной формы H_3OTaWO_6 . Структура $\text{TaWO}_{5.5}$ в отличие от пироксенов состава $\text{M}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}\text{WO}_6$ содержит дополнительный дефект по кислороду, в связи с которым заселенность позиции 48f составляет 11/12. Последнее обстоятельство способствует переходу из структурного типа пироксена с кубической сингонией ($Fd\bar{3}m$) в структурный тип вольфрамовой бронзы с тетрагональной сингонией ($I\bar{4}$) при достаточно низкой температуре (табл.3)

Для соединений LiVWO_6 и NaVWO_6 обнаружены эндотермические эффекты при 1022К и 1031К соответственно, обусловленные конгруэнтным плавлением (табл.3).

Согласно данным высокотемпературной рентгенографии сложные оксиды вольфрама со структурой браннерита (LiVWO_6 и NaVWO_6) характеризуются значительной анизотропией теплового расширения, что, на наш взгляд, связано

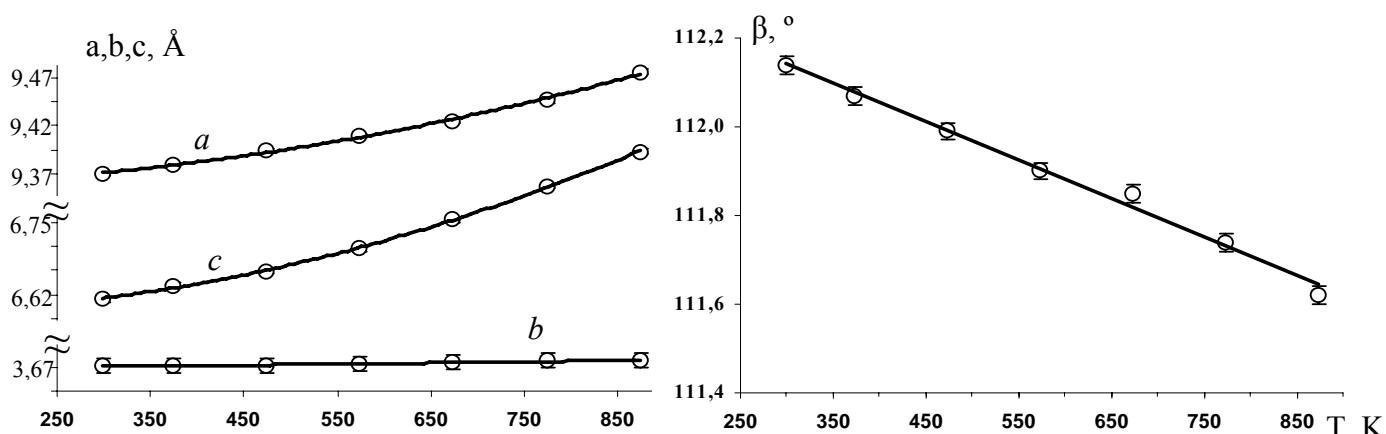


Рис.3. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки NaVWO_6 (298<T<873K).

со слоистым строением этих соединений, и согласно принятой классификации относятся к высокорасширяющимся материалам. На рис.3-4 в качестве примера представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки NaVWO_6 и фигуры теплового расширения, позволяющие детально описать поведение кристалла вдоль кристаллографических направлений b и c в широком интервале температур. Длина радиус вектора, проведенного из начала координат к границе фигуры равна величине коэффициента теплового расширения в данном направлении.

Анализ коэффициентов теплового расширения пироксенов состава $\text{M}^{\text{I}}\text{V}^{\text{V}}\text{WO}_6$ показал, что все изученные соединения, за исключением $\text{TaWO}_{5.5}$

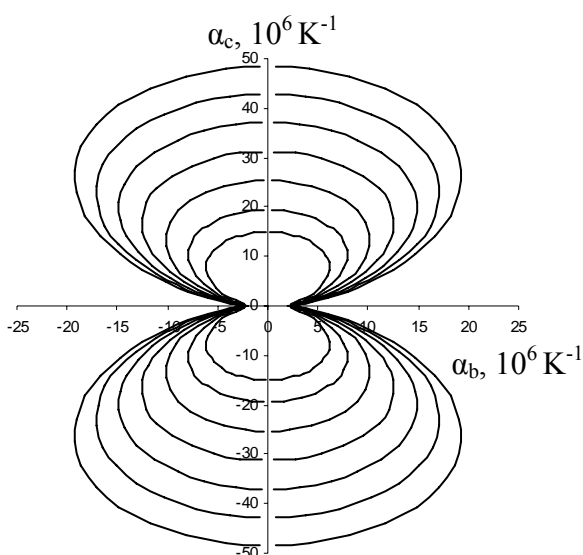


Рис.4. Фигуры теплового расширения NaVWO_6 с моноклинной сингонией (пр.гр. C2/m).

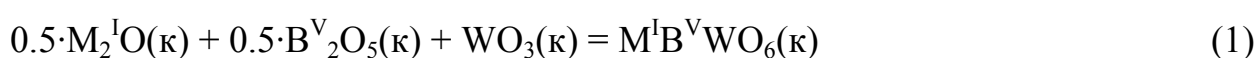
относится к среднерасширяющимся материалам, причем тепловое расширение изотропно, и при этом наблюдается тенденция увеличения коэффициентов теплового расширения в ряду $\square \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ при $T < 773\text{K}$, то есть с увеличением размера атома M^{I} образующаяся более плотноупакованная структура имеет большую склонность к термическим деформациям. $\text{TaWO}_{5.5}$, полученный при термораспаде

водородной формы, имеет минимальный коэффициент теплового расширения ($\alpha_a = 1.53 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) среди всех изученных нами соединений и относится к низкорасширяющимся материалам. Это связано с отсутствием катиона в гексагональных каналах и некоторых атомов кислорода в каркасе, что позволяет атомам более свободно совершать тепловые колебания, поэтому удается нивелировать температурное воздействие на структуру.

Для двух оксидов со структурой браннерита (LiVWO_6 и NaVWO_6) и трех со структурой дефектного пироксена (KSbWO_6 , RbNbWO_6 , CsTaWO_6) была измерена зависимость теплоемкости от температуры в интервалах 7-350K и 330-

630К прецизионной адиабатической вакуумной (БКТ-3.0) и динамической (АДКТТМ) калориметрией соответственно. Экспериментальные данные были использованы для 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 $G^\circ(T) - G^\circ(0)$, в температурном интервале 0 - 630 К.

С целью анализа данных по химической термодинамике вольфрамсодержащих тройных оксидов состава $M^I B^V W O_6$ нами вычислены энтропии реакций синтеза из оксидов для пяти исследованных соединений (реакция 1, уравнение 2, табл.4).



$$\Delta_{f-ox} S^\circ(298.15) = S^\circ(M^I B^V W O_6, k, 298.15) - 0.5 \cdot S^\circ(M_2^I O, k, 298.15) - 0.5 \cdot S^\circ(B^V_2 O_5, k, 298.15) - S^\circ(W O_3, k, 298.15) \quad (2)$$

Таблица 4. Структурные и термодинамические параметры соединений с общей формулой $M^I B^V W O_6$

$M^I B^V W O_6$	$r(M^I)$ КЧ=6, Å	длина связи (M^I-O), Å	$T_{dec/melt}$, К	$\Delta_f S^\circ(298.15K)$, Дж/моль·К	$\Delta_{f-ox} S^\circ$, (298.15K), Дж/моль·К	$\Delta(v c_p)$, (298.15K), Дж/моль·К	D
LiVWO ₆	0.76	1.995(9) (×2) 2.467(8) (×4)	1022	-532.1 ± 1.6	14.1	1.2	2.4
NaVWO ₆	1.02	2.343(8) (×2) 2.403(6) (×4)	1031	-543.6 ± 1.6	6.1	-2.0	2.5
KSbWO ₆	1.38	2.874(5) (×3) 3.346(5) (×3)	1361	-552.6 ± 1.7	19.3	4.8	3
RbNbWO ₆	1.52	3.250(×6)	1465	-538.5 ± 1.6	15.6	4.5	3
CsTaWO ₆	1.67	3.186(4) (×6)	1588	-553.2 ± 1.7	0.9	-3.9	3

Как показали наши исследования, величина $\Delta_{f-ox} S^\circ$ зависит от структурного типа и особенностей строения соединений. Представленные соединения кристаллизуются в двух структурных типах: браннерита (LiVWO₆ и NaVWO₆) и дефектного пирохлора (KSbWO₆, RbNbWO₆, CsTaWO₆), поэтому целесообразно анализировать термодинамические данные в рамках каждого структурного типа. Однако, несмотря на это, наблюдается общая тенденция уменьшения величины энтропии реакции из оксидов с увеличением степени упаковки атомов в структуре. Во всех исследуемых соединениях катионы имеют

октаэдрическое окружение, при этом в рамках одного структурного типа наиболее информативными являются длины связей в координационных полиэдрах щелочных элементов (M^I-O).

Например, в браннерите состава $LiVWO_6$, вследствие нехарактерной координации для лития ($KЧ=6$, а не 4), наблюдается сильное искажение октаэдра LiO_6 , что приводит к большей энтропии реакции из оксидов по сравнению с производным натрия. Для пироклоров длина связи M^I-O (табл.4) уменьшается в ряду $KSbWO_6$ - $RbNbWO_6$ - $CsTaWO_6$, несмотря на рост ионного радиуса щелочного элемента в нем. Это приводит к более плотноупакованной структуре и меньшей величине $\Delta_{f-ox}S^\circ$. Интересно отметить, что наблюдается обратная тенденция изменения температур распада в данном ряду соединений в сравнении с величинами энтропий образования из оксидов. Среднее изменение теплоемкости в реакциях синтеза из оксидов (1) всех соединений состава $M^I B^V WO_6$ достаточно мало и составляет 0.9 Дж/(моль·К), поэтому, в соответствии с законом Кирхгофа, энтальпии реакций (1) не зависят от температуры и, вследствие этого, изменение $\Delta_{f-ox}G^\circ$ обусловлено только энтропийным слагаемым.

Применение фрактальной теории теплоемкости позволяет выяснить характер структуры, а в случае наличия рентгеновских данных однозначно подтвердить их. Полученные значения фрактальной размерности D (табл.4) для изученных вольфрамсодержащих оксидов хорошо согласуются с нашими структурными данными. Так, величина фрактальной размерности равна 3 для каркасных пироклоров и 2.4 и 2.5 для браннеритов с квазислоистой структурой (табл.4).

Таким образом, приведенный анализ позволяет обнаружить некоторые закономерности в классической триаде состав-структура-свойство.

Для выявления и объяснения границ кристаллохимических рядов, реализующихся в рассматриваемом многообразии соединений, изучаемых в данной диссертационной работе, был исследован катионный изовалентный изоморфизм в каркасе (система $KNbWO_6$ - $KSbWO_6$ - $KTaWO_6$), гексагональных

каналах (система KTaWO_6 - RbTaWO_6 - CsTaWO_6) и в слое (система LiVWO_6 - NaVWO_6).

В случае тройной системы KTaWO_6 - RbTaWO_6 - CsTaWO_6 было показано, что более чем у половины (58.5%) составов твердых растворов параметр ячейки изменяется в достаточно узком интервале 10.35-10.38Å. Данный факт подтверждает жесткость каркаса и незначительную зависимость от размера атомов, расположенных в полостях.

Для системы KNbWO_6 - KSbWO_6 - KTaWO_6 была разработана теоретическая модель субрегулярных тройных растворов, с помощью которой в виде аналитических уравнений показано изменение термодинамических функций смешения (рис.5). Данная модель упрощает представление количественной информации о системе, отвечает на ряд вопросов о характере образования твердых растворов и термодинамических областях их

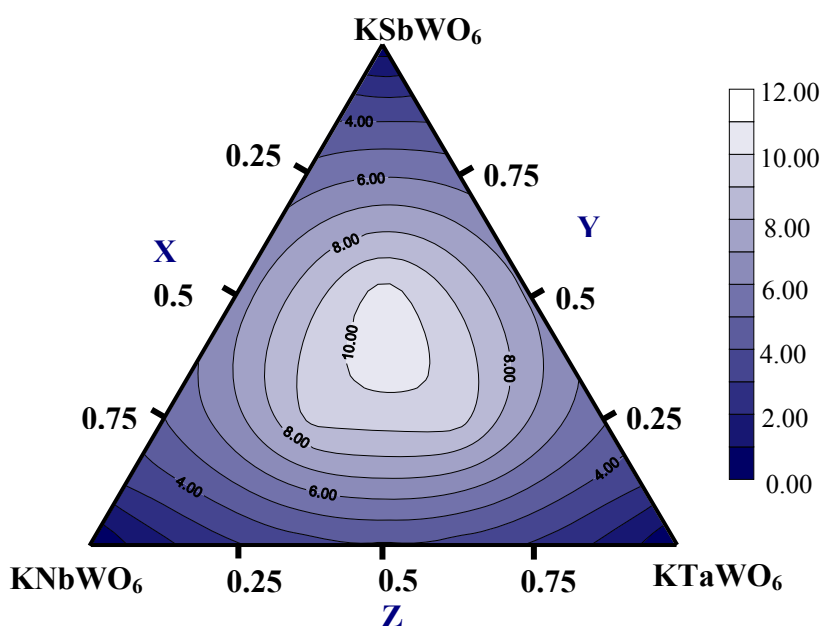


Рис.5. Проекция поверхности энthalпии смешения, полученной моделированием для системы $\text{KNb}_x\text{Sb}_y\text{Ta}_z\text{WO}_6$.

стабильности. С помощью предложенной модели были найдены парциальные мольные величины и коэффициенты активностей компонентов данной системы. Анализ контурных диаграмм позволяет утверждать, что больший вклад в энthalпию смешения

вносит энергетический фактор, который может быть обусловлен разницей в электроотрицательностях замещающихся атомов, в то время как размерный фактор здесь менее вероятен, поскольку ионные радиусы замещаемых атомов весьма близки друг другу. Утверждение о доминирующей роли энергетического

фактора сделано на основании того, что максимум поверхности энтальпий смешения смещен в сторону составов с большим содержанием сурьмы, что может быть связано с большей электроотрицательностью атома сурьмы, равной 2.05 по шкале Полинга, тогда как, для атомов ниобия и тантала эти значения составляют 1.60 и 1.50 соответственно.

Для системы $\text{LiVWO}_6\text{--NaVWO}_6$ на основании данных рентгенографии и

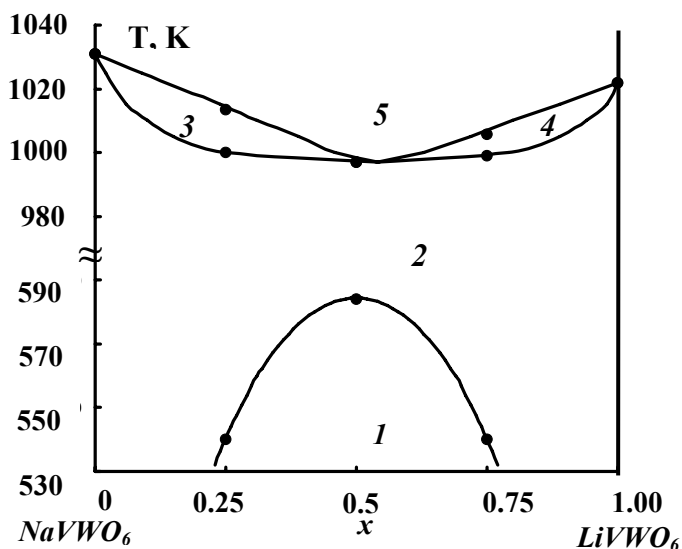


Рис.6. Фазовая диаграмма системы $\text{LiVWO}_6\text{--NaVWO}_6$. (1 – смесь твердых растворов, 2 – твердый раствор, 3,4 – твердый раствор + жидкость, 5 – жидкость).

дифференциального термического анализа было проведено термодинамическое моделирование, в ходе которого построена фазовая диаграмма системы (рис.6). Полученная диаграмма плавкости соответствует образованию регулярных растворов в кристаллическом состоянии и идеальном в жидком. Термодинамическое моделирование включало следующие этапы: 1.

расчет температур солидуса и ликвидуса, основанный на равновесии кристалл – жидкость, 2. расчет температур распада твердых растворов (T_M), т.е. кривой Беккера.

Таким образом, изучено строение и физико-химические свойства сложных оксидов вольфрама кислородно-октаэдрического типа состава $M^I B^V W O_6 \cdot n H_2 O$ (M^I – $H_3 O$, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; B^V – V, Nb, Sb, Ta; $n=0$; 1). Приведенные экспериментальные данные позволили решить поставленные задачи и выявить искомые нами кристаллохимические и физико-химические закономерности.

Выводы

1. С помощью реакций в твердой фазе и ионного обмена синтезированы сложные оксиды вольфрама состава $M^I B^V W O_6 \cdot n H_2 O$ ($M^I - H_3 O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$; $B^V - V, Nb, Sb, Ta$; $n=0; 1$). В целом синтезировано 25 соединений. Элементный и фазовый состав полученных соединений установлен методом рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.
2. Методом полнопрофильного рентгеновского анализа изучена кристаллическая структура восьми сложных оксидов вольфрама и выявлены особенности их строения. С помощью полученных структурных данных в изучаемом ряду соединений состава $M^I B^V W O_6 \cdot n H_2 O$ установлены кристаллохимические границы и обнаружен морфотропный переход с понижением симметрии от кубической к моноклинной сингонии и изменением структурного типа от пирохлора к браннериту.
3. Методом ИК и КР спектроскопии исследованы ряды сложных оксидов состава $M^I V W O_6 (M^I - Li, Na)$, $M^I S b W O_6 \cdot n H_2 O (M^I - H_3 O, Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$; $n=0,1)$, $K B^V W O_6 (B^V - Nb, Sb, Ta)$ и $T a W O_{5.5}$ и установлены взаимосвязи симметрии координационных полиэдров и упорядоченности заселения кристаллографических позиций с количеством линий в спектре и их шириной. Проведено отнесение полос колебаний и осуществлен сравнительный анализ полученных спектров с позиции теории групп.
4. Методами термического анализа и высокотемпературной рентгенографии изучены термическая устойчивость и фазовые переходы сложных оксидов вольфрама. Установлено, что все изученные соединения характеризуются высокой термической стабильностью. Для $K T a W O_6$, $R b T a W O_6$, $R b N b W O_6$ идентифицированы продукты термораспада. В соединениях со структурой минерала пирохлора обнаружены фазовые переходы в интервале температур 320-1310К, тогда как, в сложных оксидах со структурой браннерита полиморфизм отсутствует. Для обнаруженных переходов предложена классификация по принципу радикальности изменений в кристаллической структуре. Определены коэффициенты теплового

расширения. Сложные оксиды со структурой браннерита характеризуются значительной анизотропией теплового расширения и относятся к высокорасширяющимся соединениям. Сложные оксиды со структурой пирохлора расширяются изотропно, а значения α изменяются в интервале $(4\div 7)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что позволяет отнести их к среднерасширяющимся соединениям. $\text{TaWO}_{5.5}$ имеет минимальный коэффициент теплового расширения ($\alpha_a = 1.53\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$) среди всех изученных нами соединений и относится к низкорасширяющимся материалам.

5. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые для двух оксидов со структурой браннерита (LiVWO_6 и NaVWO_6) и трех со структурой дефектного пирохлора (KSbWO_6 , RbNbWO_6 , CsTaWO_6) измерена зависимость теплоемкости от температуры в интервале 7-630К. Вычислены стандартные термодинамические функции: теплоемкость $C_p^\circ(T)$, энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функция Гиббса $G^\circ(T) - G^\circ(0)$, в температурном интервале 0 - 630К, в том числе рассчитаны стандартные энтропии образования при 298.15К всех изученных соединений.
6. Исследован катионный изовалентный изоморфизм в каркасе (система $\text{KNbWO}_6 - \text{KSbWO}_6 - \text{KTaWO}_6$), гексагональных каналах (система $\text{KTaWO}_6 - \text{RbTaWO}_6 - \text{CsTaWO}_6$) и в слое (система $\text{LiVWO}_6 - \text{NaVWO}_6$). В случае тройной системы $\text{KTaWO}_6 - \text{RbTaWO}_6 - \text{CsTaWO}_6$ показана жесткость каркаса и незначительная зависимость его от размера атомов, расположенных в полостях. Для системы $\text{KNbWO}_6 - \text{KSbWO}_6 - \text{KTaWO}_6$ разработана теоретическая модель субрегулярных тройных растворов. Для системы $\text{LiVWO}_6 - \text{NaVWO}_6$ на основании данных рентгенографии и дифференциального термического анализа проведено термодинамическое моделирование, в ходе которого получена фазовая диаграмма.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Chernorukov, N.G. Crystal structure and thermodynamic properties of the cesium tantalum tungsten oxide. / N.G. Chernorukov, A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, **N.Yu.Kuznetsova**, A.V. Markin // *Thermochimica Acta*. - 2008. - V.470. - P.47-51.
2. Черноруков, Н.Г. Изоморфизм в системе KTaWO_6 - RbTaWO_6 - CsTaWO_6 . / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, **Н.Ю. Кузнецова**, С.Н. Голубев // *Журнал неорганической химии*. - 2008. - Т.53. №8. - С.1397-1404.
3. Князев, А.В. Кристаллическая структура соединений состава $\text{CsA}^{\text{V}}\text{A}'^{\text{VI}}\text{O}_6$ ($\text{A}^{\text{V}} - \text{Sb, Ta}$; $\text{A}'^{\text{VI}} - \text{W, U}$). / А.В. Князев, **Н.Ю. Кузнецова** // *Радиохимия*. - 2009. - Т.51. - С. 3-5.
4. Knyazev, A. Crystal structure, spectroscopy and thermodynamic properties of $\text{M}^{\text{I}}\text{VWO}_6$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na}$). / A. Knyazev, M. Maćzka, N. Smirnova, L.Macalik, **N. Kuznetsova**, I. Letyanina // *Journal of Solid State Chemistry*. 2009. - V.182. - P.3003–3012.
5. Knyazev, A. Thermodynamic properties of rubidium niobium tungsten oxide. / A. Knyazev, M. Maćzka, **N. Kuznetsova**, J. Hanuza, A. Markin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2009. - V.98.- P.843–848.
6. Черноруков, Н.Г. Кристаллическая структура соединений состава $\text{M}^{\text{I}}\text{VWO}_6$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na}$). / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, **Н.Ю. Кузнецова** // *Журнал неорганической химии*. - 2009. №3. – С.385-388.
7. Knyazev, A. Crystal structure and thermodynamic properties of potassium antimony tungsten oxide. / A. Knyazev, I. Tananaev, N. Smirnova, **N. Kuznetsova**, I. Letyanina, I. Ladenkov. // *Thermochimica Acta*. - 2010. V. 499. – P.155-159.
8. Knyazev, A.V. Thermodynamic modeling, structural and spectroscopic studies of the KNbWO_6 - KSbWO_6 - KTaWO_6 system. / A.V.Knyazev, M. Maćzka, **N.Kuznetsova**. // *Thermochimica Acta*. - 2010. - V.506. - P.20-27.

9. Черноруков, Н.Г. Изучение фазовых переходов и теплового расширения некоторых сложных вольфрам-содержащих оксидов. / Н.Г.Черноруков, А.В. Князев, **Н.Ю. Кузнецова**, Ладенков И.В. // Физика твердого тела. – 2011. - Т.53, №2. – С.274-279.
10. **Kuznetsova, N.Yu.** Investigation of tungstates with pyrochlore structure. / **N.Yu. Kuznetsova**, A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov // XVI International Conference on Crystal Chemistry and Diffraction Studies of Minerals - 2007. Miass. Russia. July 2-6. 2007. - P.176-177.
11. **Kuznetsova, N.Yu.** Investigation of ionic conductors with pyrochlore structure. / **N.Yu. Kuznetsova**, A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov // Modern problems of Condensed Matter. 2007. Kyev. Ukraine. October 2-4. 2007. - P.224-225.
12. **Кузнецова, Н.Ю.** Исследование урансодержащих соединений со структурой минерала пирохлора. / **Н.Ю. Кузнецова**, Н.Г. Черноруков, А.В. Князев // Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009» Дубна. 12-16 октября 2009. -С.85-86.
13. Князев, А.В. Химическая термодинамика тройных вольфрамсодержащих оксидов. / А.В. Князев, **Н.Ю. Кузнецова**, Н.Н. Смирнова, Н.Г. Черноруков // Всероссийская конференция Современные проблемы термодинамики и теплофизики. Новосибирск. 1–3 декабря 2009. – С. 139-140.
14. Knyazev, A. Chemical thermodynamics of uranium compounds and phases for immobilization of radionuclides. / A. Knyazev, N. Chernorukov, **N.Kuznetsova**, A. Sazonov, E. Bulanov, I. Ladenkov. // 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT-2010. Tsukuba, Japan. July 31- August 6. 2010. - P.291.
15. **Kuznetsova, N.** Thermophysical properties of complex tungstates. / **N. Kuznetsova**, A. Knyazev, N. Chernorukov, N. Smirnova. // 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT-2010. Tsukuba, Japan. July 31- August 6. 2010. - P.306.