

На правах рукописи

БАТУЕВА ИРИНА СЫДЫПОВНА

**Синтез и свойства новых двойных вольфраматов
в системах Me_2WO_4 - MO_2 - WO_3 ($Me = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Ti, Zr, Hf$)**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Иркутск

2005

Работа выполнена в Байкальском институте природопользования СО РАН

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Базарова Жибзема Гармаевна

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
Смирнов Геннадий Иванович

доктор химических наук, профессор
Луцык Василий Иванович

Ведущая организация Новосибирский государственный
университет

Защита диссертации состоится 27 июня 2005 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 в Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, ИГУ, химический факультет, к. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Иркутский государственный университет, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.074.03 Скорниковой С.А.

Автореферат разослан 25 мая 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
канд. хим. наук, ст. науч.сотр.



Скорникова С.А.

2006-У
9177

2155595

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

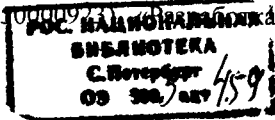
Актуальность темы. Сложнооксидные материалы, благодаря возможности варьирования состава, а, значит, и свойств в широком диапазоне, играют значительную роль в развитии различных отраслей науки и техники. Многие подобные материалы включают и соединения вольфрама (VI), нашедшие применение в качестве пьезо- и сегнетозлектриков, твердых электролитов, люминесцентных и лазерных материалов, катализаторов и т.д.

Всесторонне изучены молибдаты и вольфраматы щелочных и двух-, трехвалентных элементов. Достаточно полно исследованы двойные молибдаты одно- и четырехвалентных элементов. В то же время, сведения о вольфраматах этих же элементов ограничены, они относятся к вольфрамсодержащим соединениям Li, Na с цирконием и гафнием, и титана с K, Rb и Cs. Последние кристаллизуются в структурных типах дефектного пироклора и гексагональной вольфрамовой бронзы [1,2]. Кристаллохимические особенности данных структур обуславливают ряд ценных физических свойств (например, суперионных и сегнетозлектрических).

К началу выполнения настоящей работы сведения о двойных вольфраматах циркония, гафния с крупными щелочными металлами, а также элементов подгруппы титана с таллием отсутствовали. Фазовые равновесия в двойных и тройных оксидно-солевых системах, содержащих оксиды и/или соли одно- и четырехвалентных элементов и вольфрама, не были изучены.

Поэтому исследование вольфраматных систем с участием четырехвалентных титана, циркония, гафния, щелочных элементов (калия, рубидия, цезия) и таллия, изучение влияния природы катионов на характер фазообразования и свойства образующихся в них фаз представляет большой научный и практический интерес.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с Координационным планом Отделения физико-химии и технологии неорганических материалов Академии Наук по проблемам «Физико-химические основы полупроводникового материаловедения» (2.21.1), «Неорганический синтез» (2.17.1) и являлась частью систематических исследований, проводимых в Бурятском институте естественных наук СО АН СССР (позже Байкальском институте природопользования СО РАН) по темам «Исследование закономерностей синтеза и изучение физико-химических свойств двойных, тройных молибдатов и вольфраматов; молибденовых и вольфрамовых гетерополисоединений» (1990-1997 гг., номер государственной регистрации 019.0009731).



основ получения новых сложнооксидных и высокомолекулярных соединений и материалов на их основе» (1998-2000 гг., номер государственной регистрации 01980008521), «Разработка научных основ получения новых соединений и материалов на основе синтетических и природных веществ» (2001-2005 гг., регистрационный номер 01200113788).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 01-02-17890а – 2001-2003 гг.) и Программой фундаментальных исследований Президиума РАН «Направленный синтез неорганических и металлосодержащих соединений, в том числе сложнооксидных соединений молибдена (VI) и вольфрама (VI)» (№ 9.4, 2003-2005 гг.).

Цель настоящей работы заключалась в выявлении, синтезе и исследовании двойных вольфраматов одновалентных (калия, рубидия, цезия, таллия) и четырехвалентных (титана, циркония, гафния) элементов. Поставленная цель достигалась решением основных задач:

1. изучение фазовых равновесий в субсолидусной области в тройных оксидно-солевых системах Me_2WO_4 – MO_2 – WO_3 ($Me = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Ti, Zr, Hf$), построение их изотермических сечений и Т-х-диаграмм наиболее важных квазибинарных разрезов;

2. синтез образующихся двойных вольфраматов, определение их кристаллографических, термических и электрофизических характеристик;

3. выявление взаимосвязи свойств со строением полученных вольфраматов.

Научная новизна работы. Впервые изучены фазовые равновесия в субсолидусной области тройных оксидно-солевых систем Me_2WO_4 – MO_2 – WO_3 ($Me = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Ti, Zr, Hf$) и построены Т-х-диаграммы квазибинарных разрезов Me_2WO_4 – $Zr(WO_4)_2$ ($Me = K, Rb, Cs$). Установлено образование более 30 новых соединений составов $Me_2M(WO_4)_3$ ($Me = K, Rb, Cs$; $M = Zr, Hf$), $Tl_2M(WO_4)_3$ ($M = Ti, Zr, Hf$), $Me_2M_3(WO_4)_7$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Ti, Zr, Hf$), $Me_2MW_5O_{18}$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Zr, Hf$), $Me_2TiW_5O_{18}$ ($Me = Cs, Tl$), кристаллизующихся в структурных типах дефектного пироклора и гексагональной вольфрамовой бронзы (ГВБ). Изучены условия синтеза новых вольфраматов в поликристаллическом состоянии, кристаллизацией из раствора в расплаве выращены монокристаллы $K_2Zr(WO_4)_3$. Определены кристаллографические и термические характеристики полученных новых фаз, изучены некоторые физические свойства. Установлено, что $Me_2M(WO_4)_3$, принадлежащие к структурному типу дефектного пироклора, проявляют высокую ионную проводимость, а $Me_2M_3(WO_4)_7$ и $Me_2MW_5O_{18}$, обладающие структурой типа ГВБ, претерпевают сегнетоэлектрические фазовые переходы.

Практическая значимость работы. Сведения о составе и структуре новых соединений, их кристаллографических, спектроскопических и термических характеристиках могут быть использованы в справочниках и как материал для лекционных курсов по неорганической химии, химии твердого тела и материаловедению на химических факультетах университетов.

Изученные соединения $Me_2M(WO_4)_3$ и $Me_2MW_5O_{18}$ с сегнетоактивными и суперионными свойствами представляют интерес для материаловедения с целью их использования в качестве твердых электролитов, устройств электронной техники и т.д.

Полученные данные о закономерностях фазообразования двойных вольфраматов одно- и четырехвалентных элементов, взаимосвязи их физических свойств и строения могут служить отправной базой для дальнейших исследований и поиска новых неорганических материалов.

На защиту выносятся:

- закономерности фазообразования в тройных оксидно-солевых системах Me_2WO_4 - MO_2 - WO_3 ($Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Ti, Zr, Hf$);
- условия синтеза новых вольфраматов $Me_2M(WO_4)_3$, $Me_2M_3(WO_4)_7$ и $Me_2MW_5O_{18}$ и их кристаллографические, термические и электрофизические характеристики;
- взаимосвязи между строением полученных вольфраматов и их физико-химическими свойствами.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации доложены и обсуждены на VI и VIII Всероссийских совещаниях по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 1988, 2002), I Международном семинаре по оксидным соединениям редких элементов памяти чл.-корр. АН СССР М.В.Мохосоева (Улан-Удэ, 1991), Всесоюзной конференции «Оксид циркония» (Звенигород, 1991), Международной конференции по электронным материалам (Новосибирск, 1992), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2000» (Екатеринбург, 2000), научных Сессиях Бурятского научного центра (Улан-Удэ, 1998, 2000), II Международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (Хабаровск, 2002), Всероссийской конференции «Научные чтения, посвященные 70-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР М.В.Мохосоева» (Улан-Удэ, 2002), региональной научно-практической конференции «Наука и преподавание дисциплин естественного цикла в образовательных учреждениях» (Улан-Удэ, 2002).

По материалам диссертации опубликовано 30 работ (в том числе 6 статей в центральных академических журналах и 1 авторское свидетельство).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 3 глав экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов, списка цитируемой литературы (220 наименований) и Приложения. Работа изложена на 179 страницах печатного текста, включая 32 рисунка и 34 таблицы (в том числе, 15 таблиц Приложения).

Основное содержание работы

Введение Кратко обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель работы, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре (глава 1) рассмотрены сведения о двойных вольфраматах одно- и четырехвалентных элементов, обобщены и проанализированы данные о составах, типах структур, способах получения, физико-химических, диэлектрических, нелинейно-оптических, ионопроводящих свойствах рассмотренных соединений. На основе проведенного анализа сформулированы основные цели настоящей работы

Экспериментальная часть

Во второй главе дана характеристика исходных веществ, рассмотрены методы синтеза и исследования.

В качестве исходных соединений в работе использовали: 1) вольфраматы калия, рубидия и цезия, полученные отжигом стехиометрических смесей соответствующего карбоната или нитрата щелочного металла и оксида вольфрама (все марки «х.ч.») в интервале температур 450-800°C в течение 60-100 ч; 2) вольфрамат таллия (I), синтезированный из карбоната таллия (I) или оксида таллия (III) и триоксида вольфрама (все марки «х.ч.») прокаливанием при 450-550°C в течение 60-100 ч; 3) поливольфраматы щелочных металлов и таллия (I), полученных отжигом реакционных смесей $Me_2WO_4 + nWO_3$ (450-850°C, 50-150 ч); 4) вольфраматы титана, циркония, гафния, полученные методом совместного осаждения из растворов вольфрамата натрия и хлоридов или оксихлоридов четырехвалентных элементов.

При исследовании твердофазных взаимодействий и синтезе новых соединений реакционные смеси готовили тщательным смешиванием точно рассчитанных количеств исходных компонентов с последующим многочасовым отжигом в фарфоровых, платиновых тиглях в муфельных или силитовых печах. Выбор первоначальной температуры отжига

определялся свойствами исходных соединений. Достижение равновесия контролировали рентгенографически.

Монокристаллические образцы новых соединений получали методом кристаллизации из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометрах ДРОН-УМ1 и ДРФ-2.0 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, скорость вращения счетчика 1, 2 град/мин). За поведением веществ при нагревании следили с помощью высокотемпературного рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-2.0, приставка ГПВТ-1500, $\text{CoK}\alpha$ -излучение). В отдельных случаях для уточнения состава соединений и определения кристаллографических характеристик рентгенограммы получали в фокусирующей камере-монохроматоре FR-552 фирмы Enraf-Nonius ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, внутренний стандарт - Ge). Параметры элементарных ячеек рассчитывали методом подбора изоструктурного соединения. Метрические характеристики уточняли методом наименьших квадратов по комплексу программ CSD.

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический анализ проводили на дериватографах OD-102, OD-103 фирмы MOM. Навеска 0.3-0.5 г, скорость подъема температуры 10-15 град/мин, максимальная температура нагрева 1000-1200°C. Ошибка в определении температуры составляла $\pm 10^\circ\text{C}$.

ИК-спектры поглощения снимали на Фурье-спектрометре Bruker IFS-78 и спектрометрах Specord UR-75 и UR-20 в интервале волновых чисел 1200-400 cm^{-1} . Образцы готовили прессованием с KBr.

Спектры КР поликристаллических образцов регистрировали на спектрометре Triplemate.Speх (длина волны линии возбуждения $\lambda = 514.5 \text{ nm}$) и спектрометре ДФС-24 ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$).

Определение плотности образцов осуществляли в четыреххлористом углероде при 25°C пикнометрическим методом. Ошибка определения плотности не превышала $\pm 0,05 \text{ г/см}^3$.

Систематический химический анализ фаз, полученных твердофазным путем, не проводился, так как выбираемые нами режимы термической обработки образцов исключали испарение компонентов. Монокристаллические образцы и вещества, полученные методом совместного осаждения, подвергались химическому анализу. Цирконий определяли титриметрическим (титрант – комплексон III), калий – пламеннофотометрическим и вольфрам – весовым (осаждение 8-оксихинолином или в форме вольфрамовой кислоты) методами.

Электрофизические свойства синтезированных соединений изучали на поликристаллических образцах в виде таблеток толщиной 0.10-0.20 см и диаметром 1 см. Контакты наносили вжиганием платиновой или

серебряной пасты. Электрофизические характеристики измеряли двухконтактным методом. Измерения на переменном токе на частоте 1 кГц проводили в интервале температур 20-700°C с помощью моста переменного тока Е8-4 и магазина емкости Р5025 (точность определения $\pm 5\%$). Измерения на постоянном токе ($U = 30$ и 60 мВ) вели тераомметром Е6-13А и вольтметром В2-36. Ионные и электронные числа определяли поляризационным методом Веста и Таллана с использованием схемы на электродах, необратимых по ионам.

Измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности отдельных образцов проводили в интервале температур 20-800°C на частоте 1 МГц (высокочастотный мост TESLA BM-431E) в лаборатории физики кристаллов физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

Температурные зависимости интенсивности генерации второй оптической гармоники при лазерном облучении (ГВГ) поликристаллических образцов исследовались под руководством д.ф.-м.н. С.Ю.Стефановича (НИФХИ им. Л.Я.Карпова). Измерения проводились в интервале температур 20-800°C на мелкодисперсных порошках (размер зерна $\approx 3-4$ мкм). В качестве источника излучения использовали лазер ЛТИ-ПЧ-7 с длиной волны 1.064 мкм. Возникающее в образце и эталоне (α -кварц) излучение ГВГ регистрировали на «отражение».

Фазообразование в системах $Me_2WO_4-MO_2-WO_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Ti, Zr, Hf$)

В третьей главе методом «пересекающихся разрезов» изучены фазовые равновесия в тройных оксидно-солевых системах $Me_2WO_4-MO_2-WO_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Ti, Zr, Hf$).

Анализ фазового состава точек пересечения разрезов, исходящих из промежуточных фаз двойных систем и исходных соединений, позволил выявить квазибинарные разрезы и определить субсолидусное строение тройных систем.

Схемы фазовых соотношений в субсолидусной области изученных систем во многом похожи – во всех образуются промежуточные фазы аналогичных составов $Me_2M(WO_4)_3$ (S_1), $Me_2M_3(WO_4)_7$ (S_2), $Me_2MW_5O_{18}$ (S_3), совпадает и направление триангулирующих разрезов. Соединения $Me_2M(WO_4)_3$ и $Me_2M_3(WO_4)_7$ образуются на разрезе $Me_2WO_4-M(WO_4)_7$, фазы $Me_2MW_5O_{18}$ – на разрезе $Me_2M(WO_4)_3-WO_3$.

Как видно из рис.1 и 2, отличия в субсолидусном строении систем $Me_2WO_4-MO_2-WO_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl$) обусловлены различиями в фазообразовании в двойных ограничивающих системах как по ряду одновалентного (разные количество и составы промежуточных фаз и

системах $Me_2WO_4-WO_3$), так и четырехвалентного элементов (образование $M(WO_4)_2$ в случае циркония и гафния или отсутствие этого соединения с титаном).

Исследование фазовых равновесий в системах $Me_2WO_4-MO_2-WO_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Zr, Hf$) подтверждает поразительную близость свойств циркония и гафния и их соединений. Характер триангуляции систем $Me_2WO_4-HfO_2-WO_3$ аналогичен представленному на рис.1.

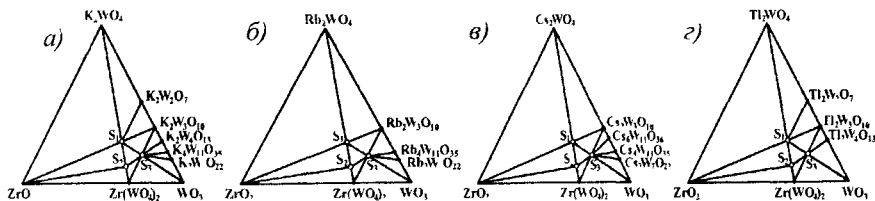


Рис 1 Схемы фазовых соотношений в тройных оксидно-солевых системах $Me_2WO_4-ZrO_2-WO_3$ ($Me = K, t = 600^\circ C$; $Me = Rb, Cs, t = 650^\circ C$; $Me = Tl, t = 550^\circ C$)

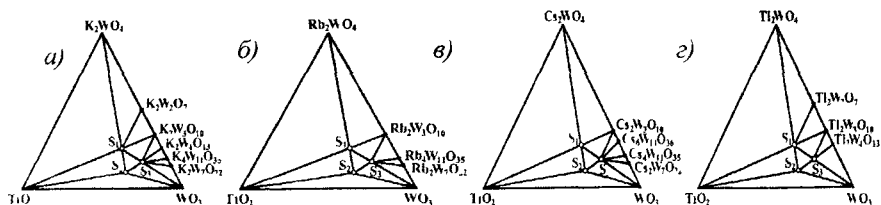


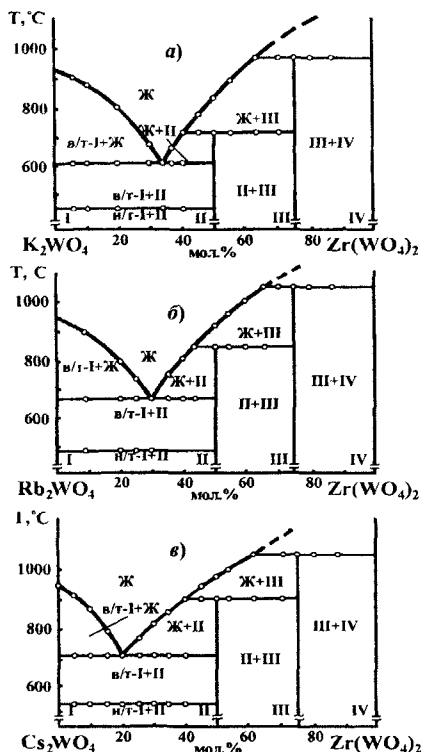
Рис 2 Схемы фазовых соотношений в тройных оксидно-солевых системах $Me_2WO_4-TiO_2-WO_3$ ($Me = K, t = 600^\circ C$; $Me = Rb, Cs, t = 750^\circ C$; $Me = Tl, t = 550^\circ C$)

Поскольку образование двойных вольфраматов $Me_2M(WO_4)_3$ и $Me_2M_3(WO_4)_7$ ($M = Zr, Hf$) происходит на разрезах $Me_2WO_4-M(WO_4)_2$, они изучались в широком температурном и концентрационном диапазонах методами РФА и ДТА. Для разрезов $Me_2WO_4-Zr(WO_4)_2$ построены Т-х-диаграммы.

Разрез $K_2WO_4-Zr(WO_4)_2$ (рис. 3, а) характеризуется перитектическими точками с координатами 40 мол. % $Zr(WO_4)_2$, $710^\circ C$ и 63 мол. % $Zr(WO_4)_2$, $960^\circ C$. Эвтектика между вольфраматом калия и двойным вольфраматом (II) содержит 35 мол. % $Zr(WO_4)_2$ и плавится при $610^\circ C$.

В разрезе $Rb_2WO_4-Zr(WO_4)_2$ (рис. 3, б) перитектические реакции протекают при температурах 850 и $1050^\circ C$. Состав перитектических точек:

44 и 66 мол. % $Zr(WO_4)_2$ Эвтектика между $Rb_2Zr(WO_4)_3$ и вольфрамом рубидия соответствует 30 мол. % $Zr(WO_4)_2$ и 670 С.



В $Cs_2WO_4-Zr(WO_4)_2$ (рис. 3, в) перитектические точки отвечают составам 40 и 63 мол. % $Zr(WO_4)_2$. Эвтектика между вольфрамом цезия и двойным вольфрамом (I) состава 20 мол.% $Zr(WO_4)_2$ плавится при 710°C.

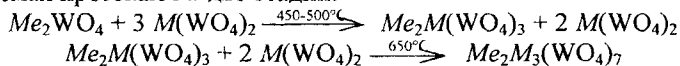
Рис 3 Т-х-диаграммы разрезов $K_2WO_4-Zr(WO_4)_2$ (а), $Rb_2WO_4-Zr(WO_4)_2$ (б) и $Cs_2WO_4-Zr(WO_4)_2$ (в), Ж - жидкая фаза (расплав). I - Me_2WO_4 (н/т - низко-, в/т - высокотемпературная модификации), II - $Me_2Zr(WO_4)_3$, III - $Me_2Zr_3(WO_4)_7$, IV - $Zr(WO_4)_2$.

Двойные вольфраматы одно- и четырехвалентных элементов

В четвертой главе изложены результаты изучения синтеза и свойств двойных вольфрамовых одно- и четырехвалентных элементов.

Исследование разрезов $Me_2WO_4-M(WO_4)_2$ дало возможность выявить последовательность химических превращений, протекающих при взаимодействии вольфрамовых тяжелых щелочных металлов и таллия (I) с вольфраматами циркония (гафния)

Установлено, что твердофазные реакции образования промежуточных фаз в системах протекают в две стадии:



Использование в качестве исходных соединений карбонатов или нитратов щелочных металлов и таллия и оксидов четырехвалентных элементов, вольфрамов составов $MOWO_4 \cdot nH_2O$ ($M = Ti, Zr, Hf$), полученных методом совместного осаждения из водных растворов вольфрамата натрия и хлорида, оксихлорида $M(IV)$, не влияет на последовательность химических превращений: фазы $Me_2M_3(WO_4)_7$ образуются через стадию формирования соединений $Me_2M(WO_4)_3$.

По данным ДТА синтезированные фазы $Me_2M(WO_4)_3$ и $Me_2M_3(WO_4)_7$ плавятся с разложением, полиморфных превращений не зафиксировано.

Полученные двойные вольфраматы $Me_2M(WO_4)_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Ti$; $M = Zr, Hf$) и $Ti_2Ti(WO_4)_3$ по результатам рентгено- и спектроскопических исследований изоструктурны между собой и известному $K_2Ti(WO_4)_3$ [1], кристаллизующемуся в кубической сингонии, структурный тип дефектного пироксена (пр.гр. $Fd3m$, $Z = 4$). Кристаллографические данные и температуры плавления изученных соединений представлены в табл. 1.

Видно, что с увеличением размеров катионов Me^+ и M^{4+} растет объем кубической ячейки фаз $Me_2M(WO_4)_3$.

Таблица 1

Кристаллографические и термические характеристики $Me_2M(WO_4)_3$

Соединение	Параметр эл. яч., Å	$V, Å^3$	$\rho_{\text{выч}},$ г/см ³	$\rho_{\text{эсп}},$ г/см ³	$T_{\text{пл}},$ °C
$K_2Zr(WO_4)_3$	10.260(1)	1080.0	5.612		710
$Ti_2Zr(WO_4)_3$	10.271(1)	1083.5	7.621	7.60	840
$Rb_2Zr(WO_4)_3$	10.278(3)	1085.7	6.154		850
$Cs_2Zr(WO_4)_3$	10.297(1)	1091.8	6.693	6.65	910
$K_2Hf(WO_4)_3$	10.291(4)	1089.9	6.093	6.07	720
$Ti_2Hf(WO_4)_3$	10.298(2)	1092.1	8.091	8.06	850
$Rb_2Hf(WO_4)_3$	10.299(1)	1092.4	6.644		850
$Cs_2Hf(WO_4)_3$	10.322(4)	1099.9	7.171		930
$Ti_2Ti(WO_4)_3$	10.251(3)	1077.2	7.398	7.38	980

Основные линии на рентгенограммах вольфраматов $Me_2M_3(WO_4)_7$ ($Me = K, Rb, Cs, Ti$; $M = Ti, Zr, Hf$), составляющих второй ряд изоструктурных соединений, совпадают с рефлексами известного $KNbW_2O_9$ (структурный тип ГВБ) [2]. Вместе с тем выявлены слабые сверхструктурные линии, что может быть вызвано частичным упорядочением катионов M^{4+} и W^{6+} в октаэдрическом каркасе или ионов Me и их вакансий в пустотах, а также смещениями атомов из симметричных положений [2, 3]. Параметры гексагональной субъячейки $Me_2M_3(WO_4)_7$ для разных сочетаний одно- и

четырёхвалентных металлов огличаются незначительно и заключены в пределах $a = 14\ 609\text{--}14\ 667$ и $c = 7\ 651\text{--}7\ 675$ Å.

Известно, что для кристаллических структур дефектного пирохлора и ГВБ характерны общие элементы: 1) обе образованы трехмерным каркасом из связанных вершинами октаэдров BO_6 , где в качестве B часто выступает вольфрам и частично замещающие его атомы элементов с меньшей валентностью; 2) цепочки связанных вершинами октаэдров соединяются таким образом, что в каркасе структуры образуются пустоты.

В структуре ГВБ образуются шести- и треугольные каналы, параллельные оси c , а в структуре дефектного пирохлора – различного вида пустоты, соединяющиеся в трехмерные каналы, в которых могут разместиться атомы с большим ионным радиусом [4].

Наличие рыхлого каркаса, каналов и, как следствие, возможность смещения и/или перемещения катионов позволяет предполагать проявления у синтезированных соединений сегнетоэлектрических и ионопроводящих свойств.

Для большинства вольфраматов $Me_2M_3(WO_4)_7$ величина генерации второй оптической гармоники при лазерном облучении составляет 0.2-0.5 ед. $I_{2\omega}(SiO_2)$. Эти значения удовлетворяют критерию нецентросимметричности структуры изученных фаз.

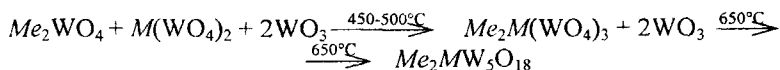
Интересные результаты получены для $K_2Ti_3(WO_4)_7$ – интенсивность ГВГ составила ~ 40 ед. $I_{2\omega}(SiO_2)$. Изучение ее температурной зависимости выявило обратимый фазовый сегнетоэлектрический переход при 425°C .

Измеренные при комнатной температуре значения удельного сопротивления соединений состава $Me_2M(WO_4)_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Ti, Zr, Hf$) составляют $\approx 10^5\text{--}10^6$ Ом·см и с повышением температуры довольно резко уменьшаются до значений $\sim 10^3\text{--}10^2$ Ом·см при $600\text{--}700^\circ\text{C}$, соответственно. Энергия активации проводимости определена из зависимостей $\ln \sigma = f(1/T)$ и имеет значения в пределах 0.22-0.33 эВ.

Анализ ионных и электронных чисел переноса показывает, что ни одно из этих соединений не демонстрирует чисто ионную проводимость, для них характерен смешанный тип проводимости с преобладанием ионной составляющей.

Методами РФА и ДТА установлено, что в системах $Me_2WO_4\text{--}MO_2\text{--}WO_3$ на разрезе $Me_2M(WO_4)_3\text{--}WO_3$ образуются двойные вольфраматы состава $Me_2MW_5O_{18}$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Ti, Zr, Hf$).

Последовательность химических превращений, протекающих при синтезе $Me_2MW_5O_{18}$ (Me – K, Rb, Cs, Tl, M – Zr, Hf) из стехиометрической смеси средних вольфраматов и оксида вольфрама (VI), можно представить следующей схемой



Установлено, что независимо от природы исходных веществ целевой продукт $Me_2MW_5O_{18}$ формируется через стадию образования фазы со структурой типа дефектного пирохлора. Использование вольфраматов $Me_2M(WO_4)_3$ в качестве исходных веществ сокращает время синтеза $Me_2MW_5O_{18}$.

Полученные фазы $Me_2MW_5O_{18}$ изоструктурны между собой и известному $K_2TiW_5O_{18}$ [2] и характеризуются кристаллической решеткой типа ГВБ. Дифрактограммы $Me_2MW_5O_{18}$ проиндцированы в гексагональной установке (пр.гр. $P6_322$, $Z = 4$), метрические константы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки, плотность и температура плавления
 $Me_2MW_5O_{18}$

Соединение	Параметры элементарной ячейки		$V, \text{\AA}^3$	Плотность, г/см^3		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$		$\rho_{\text{выч}}$	$\rho_{\text{эксп}}$	
$K_2ZrW_5O_{18}$	14.625(2)	7.645(2)	1416.1	6.454	6.44	1010
$K_2HfW_5O_{18}$	14.640(4)	7.648(1)	1419.5	6.849	6.81	1050
$Rb_2ZrW_5O_{18}$	14.710(1)	7.649(2)	1433.3	6.806	6.79	1010
$Rb_2HfW_5O_{18}$	14.748(1)	7.628(2)	1436.8	7.193		1040
$Cs_2TiW_5O_{18}$	14.660(1)	7.690(2)	1431.2	7.056		1100
$Cs_2ZrW_5O_{18}$	14.749(4)	7.684(5)	1447.5	7.175	7.15	1050
$Cs_2HfW_5O_{18}$	14.761(1)	7.681(2)	1449.3	7.566		1070
$Tl_2TiW_5O_{18}$	14.706(1)	7.620(1)	1427.1	7.741	7.70	1060
$Tl_2ZrW_5O_{18}$	14.707(1)	7.640(1)	1431.1	7.920	7.89	1050
$Tl_2HfW_5O_{18}$	14.722(1)	7.624(1)	1431.0	8.326		1045

Как видно, параметр элементарной ячейки a возрастает с увеличением ионного радиуса катионов как одновалентного металла, так и четырехвалентного элемента. Следует отметить, что такого же прямого влияния размерного фактора на параметр c не зафиксировано.

Для проверки предположения о проявлении сегнетоактивности и/или ионной проводимости изучены некоторые физические свойства соединений $Me_2MW_5O_{18}$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Ti, Zr, Hf$) в интервале температур 20-700°C.

Результаты электрофизических измерений – значения удельного сопротивления при 100 и 300°C, максимальные значения диэлектрической проницаемости и соответствующие им температуры – приведены в табл. 3.

Таблица 3

Некоторые электрофизические свойства соединений $Me_2MW_5O_{18}$

Соединение	ρ , Ом·см		Максимумы $\epsilon - T$, °C	
	100°C	300°C		
$K_2ZrW_5O_{18}$	$2.6 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^3$	6580 – 260	
$Rb_2ZrW_5O_{18}$	$1.2 \cdot 10^5$	$5.3 \cdot 10^3$	760 – 270	700 – 380
$Cs_2ZrW_5O_{18}$	$1.2 \cdot 10^4$	$3.7 \cdot 10^3$	2365 – 275	
$Tl_2ZrW_5O_{18}$	$2.3 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^3$	-	
$K_2HfW_5O_{18}$	$1.2 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^3$	1140 – 245	1040 – 440
$Rb_2HfW_5O_{18}$	$1.0 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^3$	3420 – 265	
$Cs_2HfW_5O_{18}$	$6.3 \cdot 10^4$	$3.2 \cdot 10^3$	1600 – 265	1420 – 410
$Tl_2HfW_5O_{18}$	$2.5 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^3$	-	

Как видно, для многих соединений зафиксированы аномалии (максимумы) в температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Они могут быть связаны с релаксационными процессами, обусловленными высокой подвижностью одновалентных ионов, или с фазовыми переходами сегнетоэлектрического характера.

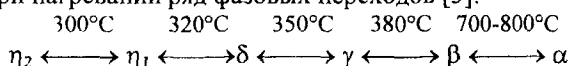
Результаты ГВГ-тестирования показали, что для большинства соединений $Me_2MW_5O_{18}$ величина второй оптической гармоники при комнатной температуре зависит от времени: в течение нескольких дней, недель или месяцев она спадает до некоторых постоянных значений, которые удовлетворяют критерию нецентросимметричности фаз $I_{2\omega} > 0.01$ ед. SiO_2 . Не зависящий или слабо спадающий с температурой сигнал второй оптической гармоники $I_{2\omega}^{пара} \cong 0.1$ ед. SiO_2 получен вблизи 800°C для всех соединений $Me_2MW_5O_{18}$ с $Me = K, Rb$ и Tl . В цезийсодержащих образцах отсутствие заметной ГВГ при 800°C отвечает центросимметричной парафазе.

Для $Tl_2ZrW_5O_{18}$ установлено постоянство сигнала ГВГ $I_{2\omega} \cong 0.1$ ед. SiO_2 в интервале от -50 до +800°C. По-видимому, здесь стабилизировано то же неполярное состояние, что и в парафазах изоформульных соединений, где в качестве $Me = K$ и Rb .

Основные особенности полиморфизма изученных соединений хорошо прослеживаются по температурным зависимостям сигнала ГВГ (табл. 4). Измерения $I_{2\omega}(T)$ проводились в цикле «охлаждение-нагрев», циклу предшествовала выдержка образцов при 800°C в течение 2 ч. Скорость изменения температуры при циклировании составляла 5-8°C/мин.

Возникновению сегнетоэлектрического состояния во всех соединениях $Me_2MW_5O_{18}$ со структурой типа ГВБ отвечает квадратичный по температуре рост сигнала ГВГ. По аналогии с [3] можно полагать, что фазовые переходы в фазах $Me_2MW_5O_{18}$ – размытые сегнетоэлектрические.

При обсуждении полученных для $Me_2MW_5O_{18}$ данных использованы результаты исследования фазовых переходов монокристаллических образцов $KNbW_2O_9$ и $RbNbW_2O_9$ со структурой типа ГВБ, которые испытывают при нагревании ряд фазовых переходов [3]:



В этой схеме высокотемпературная фаза α – гексагональная неполярная, фаза β – гексагональная полярная, фазы γ и δ – ромбические полярные, фазы η_1 и η_2 – неполярные и их симметрия неизвестна [3].

Зависимости $I_{2\omega}(T)$ для соединений изоструктурного ряда $Me_2MW_5O_{18}$ однотипны для разных четырехвалентных металлов M при заданных одновалентных Me . Различия кривых в случаях $Me = K, Rb$ и Cs заключаются в проявлении трех фазовых переходов при нагревании в $Cs_2MW_5O_{18}$ или двух в калиевых и рубидиевых соединениях, для таллиевых фаз кривые вырождаются в прямую.

Таблица 4

Величина сигнала второй оптической гармоники, температуры фазовых переходов и максимальная величина спонтанной поляризации в β -фазе для соединений $Me_2MW_5O_{18}$

Соединение	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	Температура перехода, °C			$P_s(\beta)$, мкКл/см ²
		$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \delta$	
$K_2ZrW_5O_{18}$	3.6	780	225	-	6.1
$K_2HfW_5O_{18}$	3.2	700	230	-	5.9
$Rb_2HfW_5O_{18}$	9.5	680	220	-	8.3
$Cs_2TiW_5O_{18}$	0.3	620	400	240	1.3
$Cs_2HfW_5O_{18}$	0.2	600	390	240	1.0

Полиморфизм при температурах 20-350°C характерен для всех соединений $Me_2MW_5O_{18}$ кроме таллиевых и протекает по схеме, установленной в [3].

Фазы δ (γ), образующиеся в полярных $Me_2MW_5O_{18}$ со структурой типа ГВБ при охлаждении от 800°C, оказываются неустойчивыми при комнатной температуре (рис. 4). Величина сигнала ГВГ в них постепенно убывает до уровня 0.1-0.7 от максимального с характерным временем от суток до месяца.

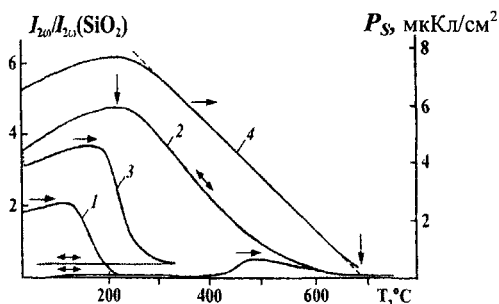


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности ГВГ (1, 3 – при нагревании после выдержки при 20°C 5 суток и 12 ч, соответственно, и 2 – при охлаждении) и спонтанной поляризации (4) для $K_2ZrW_5O_{18}$

Достигнутое равновесное состояние сохраняется при нагревании до 100-120°C, а затем начинается необратимое уменьшение интенсивности ГВГ. При этом centrosymmetrichность структуры при 150-400°C не достигается, если образец не был предварительно достаточно долго выдержан при комнатной температуре. Последнее означает, что в centrosymmetrichную фазу (η_2) переходят не остатки полярных фаз δ или γ , а другая полярная фаза (η_1), получающаяся из δ либо γ в результате длительного превращения при комнатной температуре.

Цепочку «медленных» фазовых превращений в ГВБ замыкает необратимый переход $\eta_2 \rightarrow \beta$, начинающийся вблизи 400°C в калиевых соединениях и вблизи 450°C – в рубидиевых и цезиевых.

Обсуждение результатов

В пятой главе обсуждены полученные в данной работе результаты, которые в совокупности с литературными данными позволяют представить картину фазовых соотношений в системах с участием вольфраматов одно- (K, Rb, Cs, Tl) и четырехвалентных (Ti, Zr, Hf) элементов (табл. 5).

По характеру фазообразования системы $MeWO_4-M(WO_4)_2$ можно разделить на несколько групп.

Сочетание одновалентных лития или натрия и титана (группа 1) не приводит к образованию двойных вольфраматов.

Вторую группу составляют системы с участием вольфраматов лития, натрия и циркония, гафния. Здесь образуются соединения состава $Me_2M(WO_4)_3$. Литиевые фазы кристаллизуются в структурном типе

вольфрамит, натриевые – в тетрагональной сингонии, в структуре которого сочетаются вольфрамитовые и шеелитовые архитектурные элементы. Известен также литий-циркониевый вольфрамат состава 1:3, обладающий кубической структурой искаженного пироклора.

Крупные одновалентные катионы (K^+ , Tl^+ , Rb^+ , Cs^+) с титаном, цирконием и гафнием образуют третью – самую большую группу вольфраматов составов $Me_2M(WO_4)_3$ и $Me_2M_3(WO_4)_7$, для которых характерны структуры типа дефектного пироклора и гексагональной вольфрамовой бронзы, соответственно.

Фазовые соотношения в системах $Me_2WO_4 - M(WO_4)_2$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Ti, Zr, Hf$) при фиксированном M меняются с увеличением ионного радиуса одновалентного металла Me^+ при переходе от небольших катионов Li^+ и Na^+ к крупным K^+ , Tl^+ , Rb^+ , Cs^+ .

Как видно (табл. 5), влияние размера четырехвалентного катиона на фазообразование проявляется в случае литиевых и натриевых систем

Таблица 5

Фазообразование в системах $Me_2WO_4 - M(WO_4)_2$ *

$Me^+ (r_{Me^+})$ \ $M^{4+} (r_{M^{4+}})$	Li (0.76)	Na (1.02)	K (1.38)	Tl (1.50)	Rb (1.52)	Cs (1.67)
Ti (0.61)	-	-	1:1 1:3	1:1 1:3	1:1 1:3	1:1 1:3
Zr (0.72)	1:1	1:1 1:3	1:1 1:3	1:1 1:3	1:1 1:3	1:1 1:3
Hf (0.71)	1:1	1:1	1:1 1:3	1:1 1:3	1:1 1:3	1:1 1:3

* Жирным шрифтом выделены полученные в данной работе соединения

Во многом похожие фазовые равновесия наблюдались и для аналогичных молибдатных систем [5]. Следует отметить, что в рассматриваемых системах с участием солей одно- и четырехвалентных элементов при относительно одинаковой фазообразующей способности вольфраматов и молибдатов, последние в условиях твердофазного синтеза формируются при более низких температурах.

В результате физико-химического изучения фазовых равновесий в тройных оксидно-солевых системах $Me_2WO_4 - MO_2 - WO_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Ti, Zr, Hf$) нами установлено существование новых вольфраматов, образующих три изоструктурных ряда: $Me_2M(WO_4)_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Zr, Hf; Me = Tl; M = Ti$), кристаллизующиеся в структурном типе

дефектного пирохлора; $Me_2M_3(WO_4)_7$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Ti, Zr, Hf$) и $Me_2MW_5O_{18}$ ($Me = Cs, Tl; M = Ti, Zr, Hf; Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Zr, Hf$), обладающие структурой типа ГВБ.

Электрофизические измерения синтезированных фаз показали, что удельное сопротивление и энергия активации проводимости для соединений со структурой дефектного пирохлора ниже, чем для фаз со структурой типа ГВБ, что вполне коррелирует с кристаллохимическими особенностями структур пирохлора и ГВБ – наличием трехмерных и одномерных каналов проводимости, соответственно.

Полученные в данной работе результаты изучения электропроводности соединений $Me_2M(WO_4)_3$ сопоставимы со значениями проводимости для известных соединений со структурой пирохлора (табл. 6).

Видно, что проводимость поликристаллических образцов на порядок ниже, чем на монокристаллах, а энергия активации – несколько выше, что связано с нарушением целостности на границах зерен каналов проводимости.

Следует также отметить значительное влияние гидратации на ионную проводимость соединений со структурой пирохлора. Способность поглощать воду характерна для исследуемых фаз и приводит к возрастанию электропроводности на один-два порядка.

Таблица 6

Параметр элементарной ячейки (a), удельная электропроводность (σ), энергия активации проводимости (E_a) соединений $Me_2M(WO_4)_3$

Соединение	$a, \text{\AA}$	$\sigma_{100^\circ\text{C}}, \text{OM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{300^\circ\text{C}}, \text{OM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{600^\circ\text{C}}, \text{OM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$E_a, \text{эВ}$
$K_2Zr(WO_4)_3$	10.260(8)	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	0.24
$Rb_2Zr(WO_4)_3$	10.278(3)	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	0.31
$Cs_2Zr(WO_4)_3$	10.297(1)	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.33
$Tl_2Zr(WO_4)_3$	10.271(1)	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	0.25
$KAl_{0.33}W_{1.67}O_6 \cdot 0.2H_2O^*$	10.205		$5.2 \cdot 10^{-3}$		0.24
$KTi_{0.5}W_{1.5}O_6 \cdot 0.6H_2O^*$	10.344		$2.5 \cdot 10^{-3}$		0.18
$KTi_{0.5}W_{1.5}O_6^*$	10.27		$3.0 \cdot 10^{-4}$		0.22

* Данные [6]

Установлено, что у синтезированных нами соединений $Me_2Zr(WO_4)_3$ удельное сопротивление растет в ряду $K - Tl - Cs - Rb$ (рис. 5). По-видимому, среди факторов, влияющих на ионную проводимость в фазах со

структурой пирохлора, помимо одного из важнейших, а именно, размерного, следует учитывать и поляризуемость катионов Me^+ .

Самые высокие значения электропроводности для калиевых соединений коррелирует с небольшим ионным радиусом К; подвижность ионов Ti^+ , в первую очередь, связана с высокой поляризуемостью этих катионов.

Достаточно высокие значения электропроводности и низкие энергии активации позволяют отнести фазы $Me_2M(WO_4)_3$ к суперионным проводникам и предполагать их использование в качестве твердых электролитов.

$\ln \rho$, Ом·см

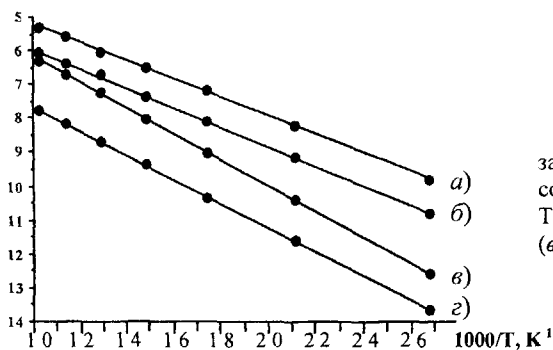


Рис. 5 Температурные зависимости удельного сопротивления $K_2Zr(WO_4)_3$ (а), $Tl_2Zr(WO_4)_3$ (б), $Cs_2Zr(WO_4)_3$ (в) и $Rb_2Zr(WO_4)_3$ (г).

Нелинейно-оптические свойства проявляют фазы состава $Me_2MW_5O_{18}$ (Me – К, Rb, Cs, Tl, M = Ti, Zr, Hf) со структурой типа ГВБ, исследованные методом генерации второй оптической гармоники при лазерном облучении.

Материалы табл. 7 показывают, что соединения $Me_2MW_5O_{18}$ являются сегнетоэлектриками с размытыми фазовыми переходами. Размытость сегнетоэлектрических переходов обусловлена тем, что атомы четырехвалентного металла и вольфрама размещаются по кристаллохимически эквивалентным положениям при отсутствии упорядочения. Известного для сегнетоэлектриков со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы влияния размерного фактора на температуру Кюри для $Me_2MW_5O_{18}$ не установлено [4].

В результате проведенного исследования установлено, что для соединений $Me_2MW_5O_{18}$ характерны следующие особенности: линейная зависимость спонтанной поляризации при $T < T_c$ и широкая вариация

величин спонтанной поляризации для различных сочетаний одно- и четырехвалентных элементов при близких значений T_c

Таблица 7

Величина сигнала второй оптической гармоники, температуры фазовых переходов и максимальная величина спонтанной поляризации для соединений со структурой типа ГВБ

Соединение	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$P_s, \text{мкКл/см}^2$
$\text{K}_2\text{ZrW}_5\text{O}_{18}$	14	680	3.4
$\text{K}_2\text{HfW}_5\text{O}_{18}$	26	700	4.2
$\text{Rb}_2\text{HfW}_5\text{O}_{18}$	22	680	3.7
$\text{Cs}_2\text{TiW}_5\text{O}_{18}$	1.4	620	0.9
$\text{Cs}_2\text{HfW}_5\text{O}_{18}$	1.2	600	0.85
$\text{Ti}_2\text{ZrW}_5\text{O}_{18}$	1.0	-	0
$\text{Ti}_2\text{TiW}_5\text{O}_{18}$	80	620	8.5
$\text{K}_2\text{Ti}_3\text{W}_7\text{O}_{26}$	100	400	9
$\text{KNbW}_2\text{O}_9^*$	28	600	5
$\text{RbNbW}_2\text{O}_9^*$	64	750	8
$\text{K}_3\text{AlW}_8\text{O}_{27}^*$	1.5	480	0.85

* Данные [4]

Большие значения спонтанной поляризации для калий- и рубидий-содержащих составов с учетом линейной зависимости $P_s(T)$ в β -фазе приводят к оценке температурно-независимого пироккоэффициента $\cong 10^{-7} \text{ Кл/}(\text{см}^2 \cdot \text{К})$ в интервале температур 600-750 $^\circ\text{C}$. В то же время использованию ценных свойств сегнетоэлектриков семейства $\text{Me}_2\text{MW}_5\text{O}_{18}$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}$; $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) препятствует их сложный полиморфизм при низких температурах.

При очевидной общей склонности соединений со структурой типа ГВБ к искажению и реконструкции кристаллической решетки пример не подверженного полиморфизму соединения $\text{Ti}_2\text{ZrW}_5\text{O}_{18}$ позволяет выявить стабилизирующий фактор. В условиях близости кристаллохимических характеристик катионов K^+ и Rb^+ , с одной стороны, и Ti^{4+} — с другой, существенным отличием образуемых с их участием соединений является более высокая ковалентность химической связи $\text{Ti} - \text{O}$. Данное наблюдение ориентирует поиск стабильных сегнетоэлектриков со структурой типа гексагональной вольфрамовой бронзы в направлении соединений с большей степенью ковалентности связей.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено субсолидусное строение тройных оксидно-солевых систем $Me_2WO_4-MO_2-WO_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Ti, Zr, Hf$). Показано, что во всех изученных системах образуются промежуточные фазы.

2. Проведено комплексное физико-химическое исследование квазибинарных разрезов $Me_2WO_4-M(WO_4)_2$ тройных оксидно-солевых систем $Me_2WO_4-MO_2-WO_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Zr, Hf$). Построены Т-х-диаграммы разрезов $Me_2WO_4-Zr(WO_4)_2$ ($Me = K, Rb, Cs$).

3. Установлено образование 31 нового соединения:

- $Me_2M(WO_4)_3$ ($Me = K, Rb, Cs; M = Zr, Hf$), $Tl_2M(WO_4)_3$ ($M = Ti, Zr, Hf$),
- $Me_2M_3(WO_4)_7$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Ti, Zr, Hf$),
- $Me_2MW_5O_{18}$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Zr, Hf$), $Me_2TiW_5O_{18}$ ($Me = Cs, Tl$).

Подтверждено существование $Me_2Ti(WO_4)_3$ ($Me = K, Rb, Cs$) и $Me_2TiW_5O_{18}$ ($Me = K, Rb$).

Определены условия синтеза выявленных фаз в поликристаллическом состоянии и последовательность химических превращений при их образовании в различных реакционных смесях. Кристаллизацией из раствора в расплаве получены монокристаллы $K_2Zr(WO_4)_3$.

4. Показано, что соединения состава $Me_2M(WO_4)_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Ti, Zr, Hf$) кристаллизуются в структурном типе дефектного пирохлора. Фазы $Me_2M_3(WO_4)_7$ и $Me_2MW_5O_{18}$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl; M = Ti, Zr, Hf$) принадлежат к структурному типу гексагональной вольфрамовой бронзы. Все полученные вольфраматы имеют инконгруэнтный характер плавления.

5. Изучены электрофизические свойства синтезированных соединений в широком интервале температур. Показано, что благодаря особенностям кристаллического строения, двойные вольфраматы со структурой дефектного пирохлора обладают высокой ионной проводимостью и могут быть использованы в качестве твердых электролитов в современной технике. Проводимость соединений со структурой типа ГВБ также ионного характера и несколько ниже, чем у вольфраматов со структурой дефектного пирохлора.

6. Методом генерации второй оптической гармоники исследованы соединения со структурой типа ГВБ. Установлено, что практически все фазы претерпевают размытые сегнетоэлектрические переходы. Для $Me_2MW_5O_{18}$ характерен сложный полиморфизм при низких температурах.

7. Установлено влияние природы одновалентных катионов на фазообразование в изученных системах, структуру и свойства двойных

вольфраматов одно- и четырехвалентных металлов Показано, что одним из определяющих факторов является размерный.

Цитируемая литература

- 1 Харченко ЛЮ, Клевцова Р.Ф., Лапташ И.М и др Синтез кристаллов рентгеновские и термические исследования двойных вольфраматов титана и щелочных металлов (K, Rb, Cs) со структурой пирохлора // Кристаллография - 1975 - Т 20 - Вып 2 - С. 314-319
- 2 Яновский В.К., Воронкова В.И., Дьяков В.А. Вольфраматы со структурой гексагональной вольфрамовой бронзы // Кристаллография - 1976 - Т.21.- Вып 5. - С. 976-980.
3. Климова И.П., Воронкова В.И., Оконенко С.А., Стефанович С.Ю., Яновский В.К.. Выращивание и некоторые свойства кристаллов $RbNbW_2O_9$ // Кристаллография - 1980. - Т 25.- Вып 1. - С. 119-124.
- 4 Стефанович С.Ю. Новые активные диэлектрики: поиск, свойства, прогноз Автореф дис. ... д-ра физ.-мат наук - М., 2002 - 47с
5. Золотова Е.С. Синтез и физико-химические свойства двойных молибдатов щелочных и четырехвалентных элементов: Автореф. дис. ... канд хим. наук - Новосибирск, 1986. - 27с.
6. Subramanian M. A., Subramanian R., Clearfield A. Fast ion conduction in the defect pyrochlore system $KB_xW_{2-x}O_6$ ($B = Al, Ti$ and Ta) // Solid State Ionics. - 1975. - V.15 - P. 15-19.

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. Бальжинимаева И.С., Базарова Ж.Г., Мохосоев М.В. и др. Взаимодействие вольфраматов щелочных металлов (K, Rb, Cs) с вольфраматами титана (цирконила) // Химия и технология редких цветных металлов и солей: Тез. докл. Всесоюз. конф.-Фрунзе, 1982. - С.307.
2. Бальжинимаева И.С., Архинчсеева С.И., Базарова Ж.Г. и др. Сложные окислы вольфрама с галлием (Ti^{IV}) // Химия и технология редких цветных металлов и солей: Тез. докл. Всесоюз. конф.-Фрунзе, 1982. - С.308.
3. Бальжинимаева И.С., Базарова Ж.Г., Палицына С.С. Синтез и исследование соединений состава $Me^I_2M^{IV}W_5O_{18}$ ($Me^I = K, Rb, Cs, Ti$; $Me^{IV} = Ti, Zr, Hf$) со структурой типа ГВБ // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физ.-хим. основам технологии получения сегнетов и родств. материалов.-Звенигород, 1983. - С 152-156.
4. Бальжинимаева И.С., Архинчсеева С.И., Базарова Ж.Г. и др. Исследование фазовых равновесий в вольфраматных системах, содержащих оксиды свинца (титана (IV), циркония (IV) и калия // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по физ.-хим. анализу.-Киев, 1983.
5. Бальжинимаева И.С., Базарова Ж.Г., Палицына С.С. Синтез и исследование сложных вольфраматов элементов подгруппы титана // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама -Улан-Удэ, 1983.-Ч 1. - С 25

- 6 Палицына С С Кривобок В И, **Бальжинимаева И.С.** О вольфраматах элементов IVa группы таблицы Менделеева // Тез докл V Всесоюзн совещ по химии и технологии молибдена и вольфрама -Улан-Удэ, 1983 -Ч I -С 26
- 7 Базарова Ж Г **Бальжинимаева И.С.** Мохосоев М В Вольфраматы составов $Me^I-M^IVW_5O_{18}$ со структурой ГВБ // Докл АН СССР - 1984 - Т 277 № 5. - С 1139-1141
- 8 **Бальжинимаева И.С.**, Базарова Ж Г Мохосоев М В. Шишмарева В В Двойные вольфраматы калия, рубидия, цезия и циркония. гафния //Химия и технология редких цветных металлов и солей Тез докл Всесоюзн конф -Фрунзе, 1986. - С. 292.
- 9 **Бальжинимаева И.С.**, Базарова Ж Г, Мохосоев М В, Харченко Л Ю Вольфраматы составов $Me_2M(WO_4)_3$ и $Me_2M_3(WO_4)_7$ // Докл АН СССР - 1986 - Т 291, № 1. - С.104-106.
- 10 Базарова Ж Г. Мохосоев М В. **Бальжинимаева И.С.**, Харченко И С Взаимодействие вольфрамата калия с вольфрамом циркония // Журн. неорганической химии. - 1988 - Т. 33, № 9. - С. 2443-2444.
- 11 **Батуева И.С.**, Базарова Ж.Г., Мохосоев М В. Синтез и свойства двойных вольфрамов Rb, Cs и титана // Тез. докл Всесоюзн конф по химии и технологии редких щелочных элементов. Апатиты, 1988. - С 22-23.
- 12 Архинчеева С И, Базарова Ж Г. **Батуева И.С.** и др. Синтез и свойства соединений в вольфрамовых системах // Тез докл. VI Всесоюзн. совещ. по высокотемпературной химии силикатов и оксидов.-Л., 1988. - С 99-100.
- 13 **Батуева И.С.**, Базарова Ж Г, Архинчеева С И Исследование взаимодействия в системах $Me_2WO_4 - MO_2 - WO_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Ti$; $M = Ti, Zr, Hf$) // Тез. докл. VII Всесоюзн совещ по физико-химии, анализу.-Фрунзе: ИЛИМ, 1988. - С. 174.
- 14 Стефанович С Ю, Базарова Ж.Г., **Батуева И.С.**, Мохосоев М В. Полиморфизм оксидов $Me_2MW_5O_{18}$ ($Me = K, Rb, Cs, Ti$; $M = Ti, Zr, Hf$) со структурой гексагональной вольфрамовой бронзы // Кристаллография -1990.-Т.35, Вып.5.-С.1177-1181.
- 15 Базарова Ж Г, Архинчеева С.И., Цыренова I Д., **Батуева И.С.** Направленный синтез оксидов сегнето-, пьезоэлектрическими и родственными им свойствами // Актуальные проблемы получения и применения сегнето-, пьезо-, пьезоэлектрических и родственных им материалов. Тез. докл. IV Всесоюзн. конф.-М., 1991. -С.70-71.
- 16 **Батуева И.С.**, Базарова Ж.Г. Взаимодействие в системах, содержащих ZrO_2 // Оксид циркония:Тез докл. Всесоюзн. конф -Звенигород, 1991. - С. 50.
- 17 **Batueva I.S.**, Bazarova Zh.G. Binary tungstates // Proc Intern. Conf on electronic materials. Novosibirsk, 1992. - P. 161.
- 18 Хажеева З И., Федоров К.Н., Нимаева Г.Н., **Батуева И.С.** Раствор-расплавная кристаллизация и некоторые характеристики твердого раствора $K_2WO_4-TiO_2$ (состав 2 1) // Расширен. тез VIII Всесоюзн конф по росту кристаллов Харьков, 1992. - Т. 2, Ч 1. - С 172-173
- 19 Мохосоев М.В, Базарова Ж Г, **Батуева И.С.**, Федоров К Н Способ получения вольфрамата калия и титана А.С. № 174644 от 8 03 1992

- 20 Мохосоев М В, Цыренова Г Д, Архинчеева С И, **Батуева И.С.** и др Двойные молибдаты и вольфраматы // Оксидные соединения редких элементов Синтез, структура, свойства.- Улан-Удэ 1993 - С 3-20
- 21 **Батуева И.С.** Двойные вольфраматы одно- и четырехвалентных элементов // Оксидные соединения редких элементов Синтез, структура, свойства - Улан-Удэ. 1993. - С 92-98.
- 22 **Батуева И.С.**, Базарова ЖГ, Стефанович С Ю Физико-химическое исследование систем, содержащих вольфрамат циркония // Журн неорган химии - 1995 - Т 40, № 4 - С. 661-663
- 23 Базарова Ж.Г., Цыренова Г.Д., Архинчеева С.И., **Батуева И.С.** и др. Взаимосвязь состав - структура - свойства в двойных и тройных соединениях, содержащих молибден и вольфрам // Материалы Сибири. Тез Всерос. конф – Новосибирск, 1996. - С. 131-133
- 24 Базарова Ж.Г., Архинчеева С.И., **Батуева И.С.** и др Сложнооксидные соединения поливалентных металлов. синтез, структура и свойства // Химия в интересах устойчивого развития.- 2000. - Т. 8. - С. 25-29.
25. **Батуева И.С.**, Базарова ЖГ Двойные вольфраматы одно- и четырехвалентных элементов - сегнетоэлектрики и ионные проводники // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2000: Тез докл. Всеросс. конф.- Екатеринбург, 2000. - С.49-50.
26. Архинчеева С.И., **Батуева И.С.**, Базарова ЖГ Электрофизические свойства сложных вольфрамсодержащих соединений // Научные исследования и состояние преподавания дисциплин естественного цикла в образовательных учреждениях Байкальского региона: Тез. регион конф.-Улан-Удэ, 2002. - С. 93-94
- 27 **Батуева И.С.**, Базарова ЖГ Сегнетоэлектрические и ионопроводящие свойства сложных вольфрамсодержащих оксидов // Тез. VIII Всерос. совещания по высокотемп. химии силикатов и оксидов - СПб, 2002. - С.131.
28. **Батуева И.С.**, Базарова Ж.Г., Хажеева З.И. Новые материалы на основе сложнооксидных соединений // Принципы и процессы создания неорганических материалов: Тез. докл II Междун Симпозиума - Хабаровск, 2002. - С.138
29. **Батуева И.С.**, Базарова Ж.Г., Хажеева З.И. Двойные вольфраматы одно- и четырехвалентных элементов – сегнетоэлектрики и ионные проводники // Науч чтения, посв. 70-летию со дня рожд. чл-корр. АН СССР М.В.Мохосоева: Тез. Всеросс. конф.-Улан-Удэ, 2002 - С.31-32.
- 30 Базарова Ж.Г., **Батуева И.С.**, Базаров Б.Г. и др. Новые оксидные соединения как основа новых материалов для устойчивого развития // Proc. Intern. Symp. on the Sustantable Development Of Mongolia and Chemistry. - Ulan-Baatar, 2002.- P.123-127.

Автор выражает искреннюю благодарность за всестороннюю помощь и поддержку научному руководителю д.х.н., проф. Ж.Г. Базаровой, соавторам и коллегам, способствовавшим своим участием осуществлению данного исследования.

Автор глубоко признателен своему первому научному наставнику чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоеву

Подписано к печати 24.05.05.
Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Усл. печ. л. 1,4.
Тираж 120 экз. Заказ № 1386

Отпечатано в Издательстве Бурятского госуниверситета
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

№ 1143

РНБ Русский фонд

2006-4

9177