ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1087–1096

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31.031

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$

© 2023 г. А. Г. Шварева[a], В. М. Кяшкин[b], Н. Н. Смирнова[a], А. В. Маркин[a], Д. Г. Фукина[a], А. В. Князев[a,*]

[a] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, Россия*

[b] *Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, 430005, Саранск, Республика Мордовия, Россия*

**e-mail: knyazevav@gmail.com*

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.
После доработки 06.03.2023 г.
Принята к публикации 10.03.2023 г.

Представлены результаты исследования соединения $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$. Соединение получено методом твердофазного синтеза при температуре 1073 K. Структурно-морфологические свойства $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Соединение кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой $Fd3m$ (227). Параметр решетки a = = 10.3697(3) Å. Фазовые переходы $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ определены методами низкотемпературной и высокотемпературной рентгенографии. Методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые измерена температурная зависимость теплоемкости $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ в диапазоне от 5 до 638 K. По экспериментальным данным рассчитаны 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 $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ в диапазоне от $T \to 0$ до 630 K.

Ключевые слова: пирохлор, $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$, адиабатическая вакуумная калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453723080265, **EDN:** RAAJQP

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные материалы со специфическими свойствами или их сочетанием привлекают внимание материаловедов. Среди тройных оксидов материалы со структурой минерала пирохлора составляют важный класс керамических материалов. Область применения таких материалов охватывает широкий спектр направлений: полупроводники [1], ионные проводники [2, 3], ферромагнетики [4], люминесцентные материалы [5, 6]. Они находят потенциальное применение в качестве исходного материала для иммобилизации отходов, богатых актинидами [7–9], в качестве твердых электролитов в высокотемпературных топливных элементах [10–13], в качестве катализаторов [14] и обладают превосходными микроволновыми характеристиками и диэлектрическими свойствами [15].

Структура пирохлора кристаллизуется в кубической сингонии (пространственная группа $Fd3m$) с общей формулой $A_2B_2O_7$ (или $A_2B_2O_6O'$), где A – крупный низковалентный катион (ионный радиус 1.0 Å), а B – небольшой высоковалентный катион (ионный радиус 0.6 Å). Широкий спектр катионов может быть заменен на сайтах A и B, что приводит к большому количеству различных композиций с желаемыми свойствами. Кроме того, структура пирохлора обладает высокой устойчивостью к вакансиям в решетке, например: (1) положение A может быть частично занято с образованием $A_{2-x}B_2O_7$; (2) положение O' может быть полностью вакантным с образованием $A_2B_2O_6$; (3) и O', и A могут быть вакантными с образованием AB_2O_6. Такие композиции, как $A_2B_2O_6$ и AB_2O_6, известны как “дефектные пирохлоры”. Структура дефектного пирохлора построена из октаэдров BO_6 ($B'O_6$), образующих сеть гексагональных тунелей $BB'O_6$. В этих туннелях находятся ионы “A”. В $ABB'O_6$ катионы B (B') и ионы кислорода находятся в положениях Вайкоффа 16*d* (1/2, 1/2, 1/2) и 48*f* (*x*, 1/8, 1/8) соответственно. Ион “A” занимает 8*b* (3/8, 3/8, 3/8) или 16*d* (1/2, 1/2, 1/2) или 32*e* (*x, x, x*) в зависимости от порядка/беспорядка в подрешетке “A”.

В последнее время внимание исследователей привлекают дефектные пирохлоры состава

Таблица 1. Характеристики реагентов и образца $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$

Химическое название	Источник	Чистота	Метод анализа
Нитрат калия	Sigma-Aldrich	0.999	
Оксид железа (III)	Sigma-Aldrich	0.999	
Оксид вольфрама (VI)	Sigma-Aldrich	0.999	
Гексаоксид вольфрамат железа калия	–	0.995	ЭДС

Таблица 2. Данные спектроскопического анализа для $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$

Соединение	K, мас. %	Fe, мас. %	W, мас. %	O, мас. %
$KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$	7.9	3.6	69.8	18.8

Примечание. Стандартные отклонения u(мас.) = 0.02%.

$A^{+1}B^{+3}_{0.33}W_{1.67}O_6$ (A^+ – K, Rb, Cs; B^{3+}– Fe, Cr, Al, Mn). Эти соединения являются перспективными фотокатализаторами, обладают высокой ионной проводимостью и сегнетоэлектрическими свойствами [16–18].

Цель настоящего исследования заключалась в расширении наших представлений о свойствах системы $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ в условиях высоких температур.

Ранее мы исследовали высокотемпературные и термодинамические свойства систем $KSbWO_6$, $RbNbWO_6$, $CsTaWO_6$, $KNbTeO_6$ [19–22]. В задачи данной работы входит калориметрическое определение температурной зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ от 5 до 638 K, обнаружение возможных фазовых переходов и расчет стандартных термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ в диапазоне от $T \to 0$ до 630 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Соединение $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ было получено твердофазной реакцией между нитратом калия, оксидом железа и оксидом вольфрама (табл. 1). Синтез проводили в платиновом тигле, в который загружали реакционную смесь с атомным соотношением K : Fe : W. Смесь прокаливали при 1073 K в течение 50 ч с повторным измельчением каждые 10 ч.

Изображения $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), измеренные при различных увеличениях, представлены на рис. 1.

Морфология соединения представляет собой неправильные октаэдры со значительной агрегацией. Элементный состав образцов был получен из энергодисперсионных спектров (ЭДС). Атомное соотношение K, Fe и W, полученное из данных ЭДС для $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$, оказалось близким к 1 : 0.33 : 1.67, что подтверждает молекулярную формулу $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ (табл. 2). Данные рентгеноструктурного анализа позволили сделать вывод, что исследуемый образец $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ представляет собой индивидуальное кристаллическое соединение.

Оборудование. Фазовое исследование $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Cu K_α-излучение, геометрия θ–2θ) в диапазоне 2θ от 10° до 120° с шагом сканирования 0.02°. Уточнение структур проводили методом Ритвельда с использованием программы Topas [23].

Микрофотографии поликристаллических образцов были получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-

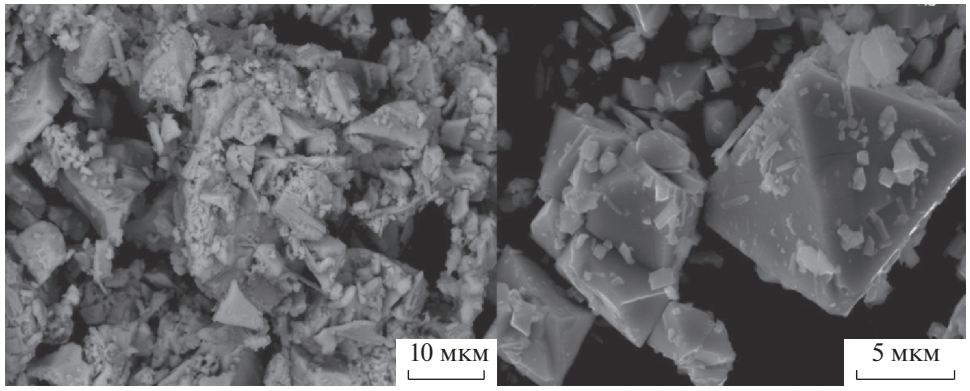


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$.

IT300LV (JEOL) с диаметром электронного зонда около 5 нм и током зонда менее 0.5 нА (рабочее напряжение 20 кВ). Исследование топографии поверхности образцов проводили с помощью низкоэнергетических вторичных электронов и обратнорассеянных электронов в условиях высокого вакуума. Исследование химического состава образцов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с детектором X-MaxN 20 (Oxford Instruments).

Для измерения теплоемкости исследуемого вещества в диапазоне от 5 до 347 K использовали автоматический прецизионный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3.0 с дискретным нагревом. Конструкция калориметра и порядок работы описаны ранее [24]. Калориметр был испытан путем измерения теплоемкости особо чистой меди и эталонных образцов корунда и бензойной кислоты К-2. Анализ результатов показал, что относительная стандартная погрешность измерения теплоемкости вещества при гелиевых температурах находилась в пределах ±2%, затем при повышении температуры до 40 K уменьшалась до ±0.5% и равнялась ±0.2% при $T > 40$ K.

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

Низкотемпературные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α-излучение, геометрия θ–2θ) в диапазоне 2θ от 10 до 50° с шагом сканирования 0.02° с использованием приставки ТТК – 450 (Anton Paar) в интервале температур от 198 до 398 K.

Высокотемпературные рентгеновские исследования в диапазоне 298–773 K проводились на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical BV) с шагом 0.0131° в диапазоне 2θ = = 10°–80°, с использованием двухкоординатного детектора Pixcel в режиме линейного сканирования и высокотемпературной приставки Anton Paar HTK 1200.

Во всех случаях дифрактометрические измерения осуществлялись в CuK_α-излучении и в геометрии съемки на отражение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура. Структура $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ уточнена в предположении пространственной группы *Fd*–3*m*. Исходная модель включала координаты атомов в структуре $CsNbWO_6$ [25]. Детали рентгеноструктурного эксперимента и данные уточнения структуры приведены в табл. 3. На рис. 2 представлены измеренная, модельная и разностная рентгенограммы $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$, а также картина линий, соответствующих к максимумам отражения. Существует хорошее соответствие между измеренными и смоделированными моделями.

Таблица 3. Детали рентгеноструктурного эксперимента и результаты уточнения структуры $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$

T, *p*	298 K, 0.101 МПа
Пространственная группа	*Fd*–3*m*
Z	8
Интервал 2θ	10–120
a, нм	1.3697
V, nm^3	1.11507×10^{-3}
Количество рефлексов	51
Функция описания формы пика:	PVII: FWHM^2 = $= W + V\tan\theta + U\tan^2\theta$
W(FWHM)	0.0159(12)
V(FWHM)	–0.0435(47)
U(FWHM)	0.0660(11)
Количество уточняемых параметров:	4
Окончательные значения (%):	20
R_{wp}	7.07
GOF	3.83

Таблица 4. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$

Атом	Позиция	*x*	*y*	*z*	Заселенность	10^2 В/нм^2
K	8b	0.125	0.125	0.125	1	2.40(8)
Fe	16c	0	0	0	0.167	0.50(4)
W	16c	0	0	0	0.833	0.45(4)
O	48f	0.3515	0.125	0.125	1	1.08(9)

В табл. 4 приведены координаты атомов и их изотропные тепловые параметры.

Уточненная модель дала положительные изотропные тепловые параметры B для всех атомов. Длины связей Fe/W–O составляют (1.9059 ± ± 0.003) × 10^{-1} нм, а длины связей K–O составляют (2.609 ± 0.007) × 10^{-1} нм. Октаэдры $(Fe/W)O_6$

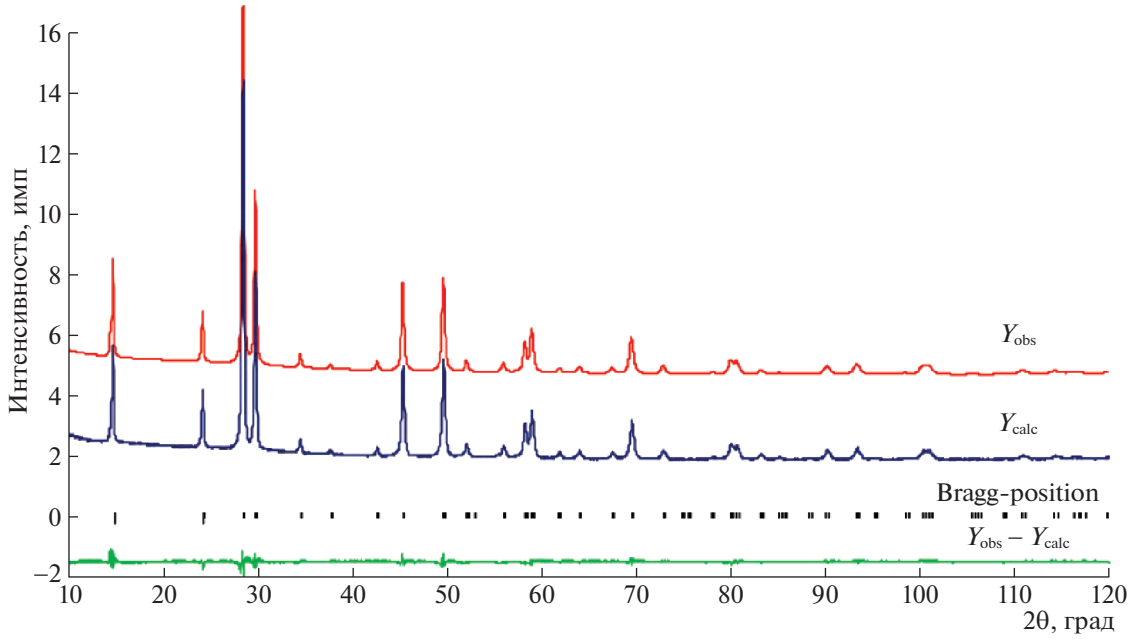


Рис. 2. Фрагменты наблюдаемой (Y_{obs}), рассчитанной (Y_{cal}) и разностной ($Y_{obs} - Y_{cal}$) рентгенограммы соединения $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ и брэгговских рефлексов (Bragg-position).

имеют общие углы, образуя трехмерный каркас, имеющий туннели, идущие вниз по оси *c*, в которых расположены катионы K. Катионы Fe/W расположены в позициях Вайкоффа 16*c* (0, 0, 0), а атомы кислорода – в позициях 48*f* (*x*, 1/8, 1/8). Расположение катионов калия находится в позициях 8*b* (3/8, 3/8, 3/8).

Теплоемкость. Измерение теплоемкости проводили в диапазоне температур от 5 до 638 K. Масса образца, загруженного в калориметрические ампулы установки БКТ-3.0, составила 1.1274 г. Масса образца, загруженного в тигель прибора ДСК, составила 0.025 г. В трех сериях экспериментов АК (серии 1, 2) и ДСК (серия 3) было получено 183 экспериментальных значений. Теплоемкость образца варьировалась от 20 до 50% от общей теплоемкости калориметрической ампулы + + вещество в диапазоне от 5 до 332 K и 25–40% в диапазоне T = 307–638 K. Экспериментальные точки в температурном интервале между T = 30 и 332 K были подобраны с помощью метода наименьших квадратов и полиномиальных уравнений зависимости от температуры:

$$C_p^\circ = A + B(T/30) + C(T/30)^2 + D(T/30)^3 + E(T/30)^4 + F(T/30)^5 + G(T/30)^6 + H(T/30)^7 + I(T/30)^8, \quad (1)$$

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

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

Соответствующие коэффициенты (*A, B, C* и др.) приведены в табл. 5.

Стандартные погрешности температуры $u(T)$ = = 0.01 K для АК и $u(T)$ = 0.5 K для ДСК. Среднеквадратичное отклонение от кривой усреднения $C_p^\circ = f(T)$ составило ±0.15% в диапазоне T = (5–40) K ± 0.075% в диапазоне T = (40–80) K и ±0.050% в диапазоне T = (80 и 332) K.

Экспериментальные значения молярной теплоемкости $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ в интервале от 5 до 638 K и график усреднения $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рис. 3. Теплоемкость $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ в интервалах от 5 до 310 K и от 500 K до 638 K постепенно увеличивается с повышением температуры и не име-

Таблица 5. Коэффициенты полиномиальных уравнений для $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$

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

ет особенностей, в диапазоне температур от 310 до 500 K наблюдается аномальная теплоемкость.

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

Отклонение от подгоночной кривой при низких температурах представлено на рис. 4.

Стандартные термодинамические функции. Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 6) $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ экспериментальные значения молярной теплоемкости были экстраполированы графическим методом от температуры начала измерения, примерно, 5 K до 0 K. Расчеты и проводились путем численного интегрирования кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно, а функция Гиббса оценивалась по энтальпиям и энтропиям при соответствующих температурах [21]. Предполагается, что погрешность значений функции составляет ±1% при T < < 40 K ± 0.5% в диапазоне от 40 до 80 K и ±0.2% в диапазоне от 80 до 332 K.

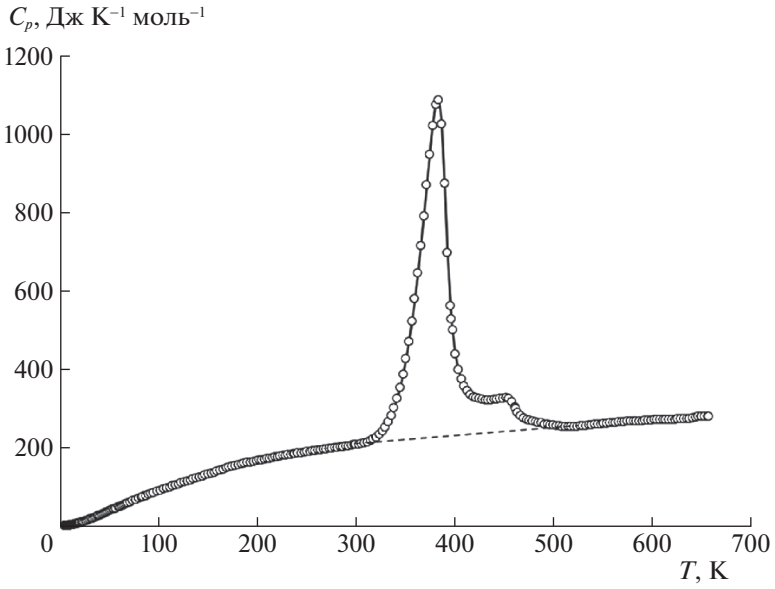


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости соединения $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$.

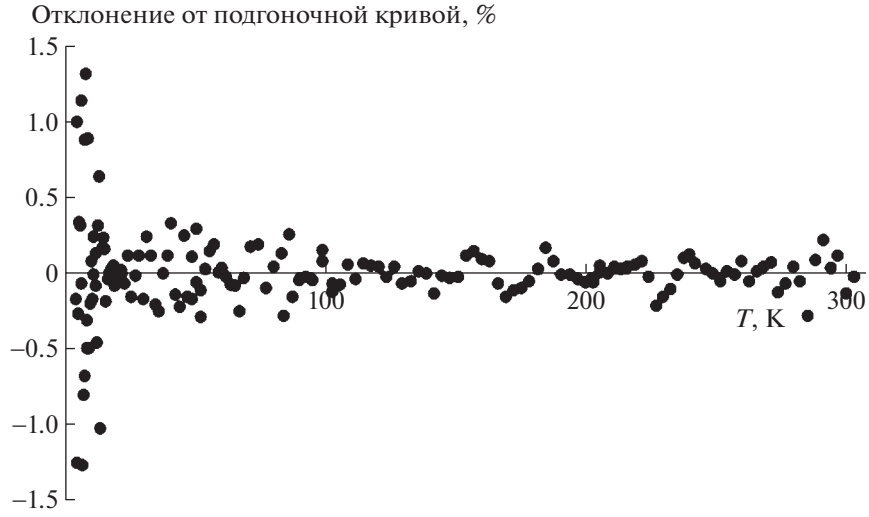


Рис. 4. Температурная зависимость отклонения теплоемкости от кривой соединения $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$.

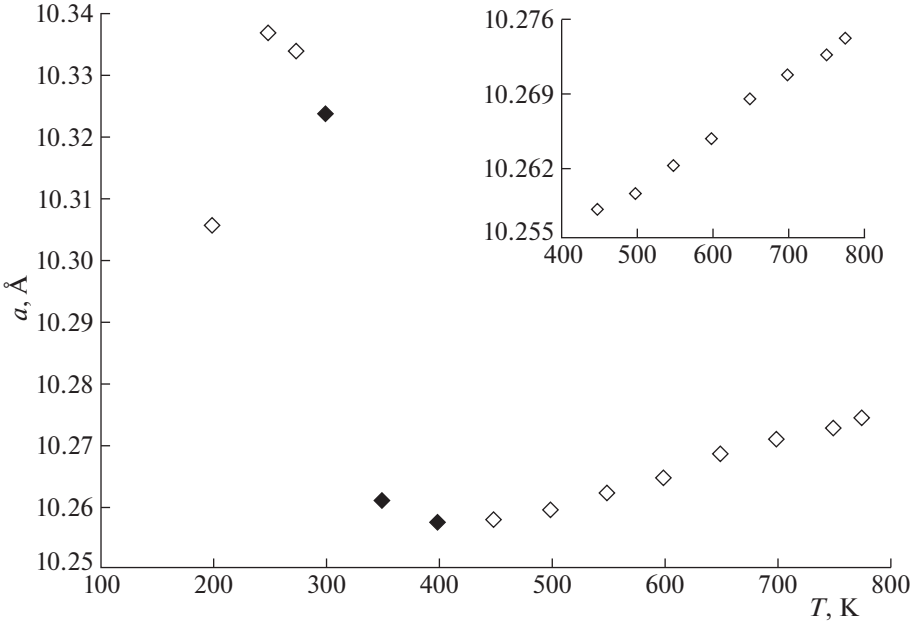


Рис. 5. График зависимости параметра элементарной ячейки (*a*) от температуры для $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$.

Стандартная энтропия $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ (табл. 4) и соответствующие стандартные энтропии простых веществ K(кр.), Fe(кр.), W(кр.) и O_2(г) [26, 27] были использованы для расчета стандартной энтропии образования $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ при 298.15 K. Стандартная энтропия образования исследуемого соединения при 298.15 K, $\Delta_f S°$(298.15, $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$, кр.) = – (481.9 ± 0.9) Дж K^{-1} $моль^{-1}$.

Высокотемпературная и низкотемпературная рентгенография. При изучении соединения $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ методом высокотемпературной и низкотемпературной рентгенографии в интервале температур 198–773 K удалось установить ряд аномальных явлений. В диапазоне температур 198–773 K происходят резкие изменения параметров элементарной ячейки соединения $KFe_{0.33}W_{1.67}O$. В диапазоне 248–448 K наблюдается резкое уменьшение параметров элементарной ячейки с повышением температуры, что совсем не характерно для кристаллов кубической сингонии [28, 29]. В интервале температур 298–1273 K параметр элементарной ячейки (*a*) увеличивается равномерно (табл. 7). Температурная зависи-

Таблица 6. Термодинамические функции $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$; $M = 460.5898$ г·моль$^{-1}$, $p^\circ = 0.1$ МПа

T (K)	$C_p^\circ(T)$, Дж K^{-1} моль$^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж моль$^{-1}$	$S^\circ(T)$, Дж K^{-1} моль$^{-1}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж моль$^{-1}$
0	0	0	0	0
5.1	1.837	0	0	0
10	2.258	0.00980	1.33	0.00353
15	4.358	0.0257	2.58	0.0130
20	7.694	0.05503	4.253	0.03002
25	11.79	0.1040	6.408	0.05624
30	16.55	0.1742	8.964	0.09471
35	21.49	0.2693	11.88	0.1467
40	26.64	0.3895	15.09	0.2140
45	32.13	0.5363	18.54	0.2980
50	37.73	0.7110	22.22	0.3998
60	49.00	1.144	30.08	0.6607
70	59.60	1.687	38.43	1.003
80	69.90	2.335	47.07	1.430
90	79.89	3.084	55.88	1.945
100	89.19	3.930	64.78	2.548
110	98.23	4.867	73.71	3.241
120	106.9	5.893	82.63	4.022
130	115.2	7.004	91.52	4.893
140	123.5	8.198	100.4	5.853
150	131.9	9.474	109.2	6.900
160	140.3	10.83	117.9	8.036
170	148.3	12.28	126.7	9.259
180	155.4	13.80	135.4	10.57
190	161.4	15.38	143.9	11.97
200	166.6	17.02	152.4	13.45
210	171.7	18.72	160.6	15.01
220	176.5	20.46	168.7	16.66
230	180.9	22.24	176.7	18.39
240	185.1	24.07	184.4	20.19
250	189.1	25.95	192.1	22.07
260	193.0	27.86	199.6	24.03
270	196.8	29.81	206.9	26.07
280	200.5	31.79	214.2	28.17
290	204.1	33.82	221.3	30.35
298.15	206.9	35.49	226.9	32.17

Таблица 6. Окончание

T (K)	$C_p^\circ(T)$, Дж K^{-1} моль$^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж моль$^{-1}$	$S^\circ(T)$, Дж K^{-1} моль$^{-1}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж моль$^{-1}$
300	207.5	35.87	228.2	32.60
310	212.6	37.97	235.1	34.91
320	225.1	40.16	242.0	37.29
330	252.7	42.52	249.3	39.75
340	311.0	45.33	257.7	42.28
350	415.5	48.94	268.1	44.91
360	583.9	53.83	281.9	47.66
370	820.9	60.89	301.2	50.56
380	1060	70.34	326.4	53.69
390	866.0	80.62	353.1	57.10
400	456.4	86.75	368.7	60.72
410	356.1	90.76	378.6	64.46
420	328.8	94.15	386.8	68.28
430	322.7	97.41	394.4	72.19
440	323.3	100.6	401.8	76.17
450	326.1	103.9	409.1	80.23
460	307.7	107.1	416.2	84.36
470	275.6	110.0	422.4	88.55
480	266.5	112.7	428.1	92.80
490	261.4	115.3	433.5	97.11
500	257.1	117.9	438.8	101.5
510	254.1	120.5	443.8	105.9
520	254.2	123.0	448.8	110.4
530	255.9	125.6	453.6	114.9
540	258.4	128.1	458.4	119.4
550	261.1	130.7	463.2	124.0
560	263.7	133.4	467.9	128.7
570	265.9	136.0	472.6	133.4
580	267.7	138.7	477.3	138.1
590	269.1	141.4	481.9	142.9
600	270.3	144.1	486.4	147.8
610	271.4	146.8	490.9	152.7
620	272.5	149.5	495.3	157.6
630	273.6	152.2	499.7	162.6

Примечание. $ur(C_p^\circ(T)) = \pm 2\%$ ($5 < T$, K < 20); $\pm 0.5\%$ ($20 < T$, K < 40); $\pm 0.2\%$ ($T > 40$ K), $ur = \pm 2\%$ ($T < 40$ K); $\pm 0.5\%$ ($40 < T$, K < 80); $\pm 0.2\%$ ($80 < T$, K < 346), $ur(p) = \pm 1\%$, (уровень достоверности = 0.68).

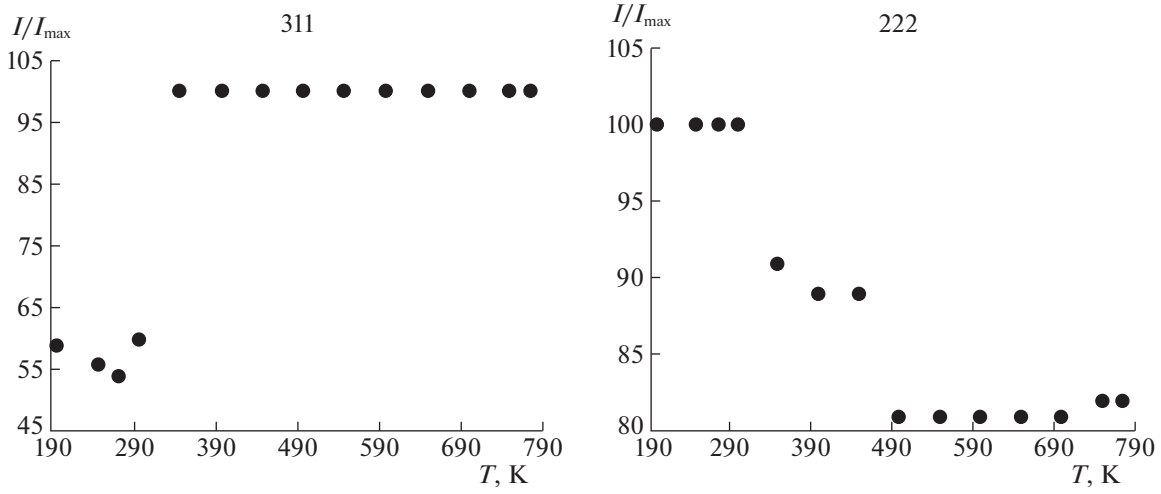


Рис. 6. Температурная зависимость рефлексов рентгенограммы $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ с индексами Миллера 311 и 222.

мость параметров элементарной ячейки представлена на рис. 5.

Структура $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ была определена как кубическая с пространственной группой *Fd*–3*m*. Анализ рентгенограмм в интервале температур 198–773 K в рамках кубической сингонии с пространственной группой *Fd*–3*m* не показывает лишних рефлексов, полученные параметры элементарных ячеек свидетельствуют о полной структурной аналогии $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ и его принадлежности к структурному типу пирохлора с пространственной группой *Fd*–3*m*. Однако при детальном анализе рентгенограмм видна особенность – изменение интенсивности рефлексов с индексами Миллера 311 и 222, что может свидетельствовать о структурных аномалиях, возникающих в системе $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ при температурном воздействии (рис. 6). Это приводит нас к выводу, что мы можем наблюдать фазовый переход со сменой пространственной группы внутри кубической сингонии, который сопровождается незначительными структурными перестройками.

Таблица 7. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$

T, K	a, нм	V, нм^3	ρ, г см$^{-3}$
198	1.03056	1.0945	5.589
248	1.03367	1.1044	5.538
273	1.03338	1.1035	5.543
298	1.03237	1.1003	5.559
348	1.02610	1.0804	5.661
398	1.02574	1.0792	5.668
448	1.02577	1.0793	5.667
498	1.02593	1.0798	5.664
548	1.02620	1.0807	5.660
598	1.02646	1.0815	5.656
648	1.02684	1.0827	5.649
698	1.02708	1.0835	5.645
748	1.02727	1.0841	5.642
773	1.02743	1.0846	5.640

Стандартные отклонения u: $u(T) = 1$ K, $u(p) = 0.001$ МПа, $u(a) = 3 \times 10^{-5}$ нм, $u(V) = 8 \times 10^{-4}$ нм^3, $u(\rho) = 0.002$ г см$^{-3}$.

На основании полученных данных можно с уверенностью сказать, что мы наблюдаем фазовый переход первого рода из-за резкого характера наблюдаемых явлений.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Новые материалы и энергосберегающие технологии” (Нижегородский государственный университет им. Лобачевского).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deepa M., Prabhakar Rao P., Radhakrishnan A.N. et al.* // Mater.Res.Bull. 2009. V. 44. P. 1481.
2. *Sibi K.S., Radhakrishnan A.N., Deepa M. et al.* // Solid State Ion. 2009. V. 180. P. 1164.
3. *Díaz-Guillén J.A., Fuentes A.F., Díaz-Guillén M.R. et al.* // J. Power Sources. 2009. V. 186. P. 349.
4. *Knoke G.T., Niazi A., Hil J.M. et al.* // Matter Mater. Phys. 2007. V. 76. P. 054439–1.

5. *Hirayama M., Sonoyama N., Yamada A. et al.* // J. Lumin. 2008. V. 128. P. 1819.
6. *Zhang A., Lu M., Yang Z. et al.* // Solid State Sci. 2008. V. 10. P. 74.
7. *Ewing R.C.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1999. V. 96. P. 3432.
8. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 5949.
9. *Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G. et al.* // Nature. 1979. V. 278. P. 219.
10. *Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Levchenko A.V. et al.* // Solid State Ion. 2006. V. 177. P. 1149.
11. *Abrantes J.C.C., Levchenko A., Shlyakhtina A.V. et al.* // Solid State Ion. 2006. V. 177. P. 1785.
12. *Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Levchenko A.V. et al.* // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 515. P. 422.
13. *Shlyakhtina A.V., Knotko A.V., Boguslavskii M.V. et al.* // Solid State Ion. 2006. V. 176. P. 2297.
14. *Sohn J.M., Kim M.R., Woo S.I.* // Catal. Today. 2003. V. 83. P. 289.
15. *Ting-ting T., Li-xi W., Qi-tu Z.* // J. Alloy. Compd. 2009. V. 486. P. 606.
16. *Guje R., Ravi G., Palla S. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2015. V. 198. P. 1.
17. *Ravi G., Sravan Kumar K., Guje R. et al.* // J Solid State Chem. 2016. V. 233. P. 342.
18. *Ravi R., Palla S., Kumar Veldurthi N. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. V. 39. P. 15352e.
19. *Knyazev A.V., Tananaev I.G., Kuznetsova N.Yu. et al.* // Thermochim Acta. 2010. V. 499. P. 155.
20. *Knyazev A.V., Mączka M., Kuznetsova N.Yu. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 98. P. 843.
21. *Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Smirnova N.N. et al.* // Thermochim Acta. 2008. V. 470. P. 47.
22. *Knyazev A.V., Paraguassu W., Blokhina A.G. et al.* // Thermodynamic and spectroscopic properties of $KNbTeO_6$. J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 107. P. 26.
23. *Coelho A.A.* // J. Appl. Crystallogr. 2018. V. 51. P. 210.
24. *Smirnova N.N., Letyanina I.A., Larina V.N. et al.* // Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 46.
25. *Babel D., Pausewang D., Viebahn W. et al.* // Z NATURFORSCH B. 1967. V. 22. P. 1219.
26. *Chase M.W.* NIST-JANAF thermochemical tables (Monograph 9) // J. Phys. Chem. Ref. Data 1998. P. 59.
27. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* Codata Key Values for Thermodynamics. New York, 1984. 60 p.
28. *Mączka M., Knyazev A.V., Kuznetsova N.Yu. et al.* // J. Raman Spectrosc. 2011. V. 42. P. 529.
29. *Knyazev A.V., Mączka M., Kuznetsova N.Yu.* // Thermochim Acta. 2010. V. 506. P. 20.