

Особенности синтеза и кристаллохимии соединений ниобия

Мозгова Александра Сергеевна

Студент (бакалавр)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Москва, Россия

E-mail: a.mozgova@yandex.ru

Соединения ниобия представляют интерес в связи с проявлением ряда свойств, обусловленных сложной электронной оболочкой атома ниобия, в том числе нелинейно-оптических, лазерных, а также ионно-обменных, характерных для соединений с пористыми каркасами. Исследования соединений ниобия, в частности силикатов и германатов, актуальны по настоящее время, в том числе из-за разнообразия структурных построений октаэдров и тетраэдрических радикалов. Выполненный кристаллохимический анализ силикатов и германатов ниобия показал, что они сохраняют кристаллохимические особенности структурных прототипов, в частности пироклора. Многие из них обладают слоистым характером строения, что выявлено выделением разнообразных двумерных структурных фрагментов.

Большинство известных соединений получено при высоких температурах 450-1200°C, в том числе путем гидротермального синтеза. Задачей работы было исследование возможности синтеза известных и новых силикатов и германатов ниобия при температуре ниже 450°C. Было проведено более 10 экспериментов в среднетемпературных гидротермальных условиях $T = 270-280^\circ\text{C}$; $P = 80-100$ атм, в системах $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5) - \text{SiO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{MX} - \text{H}_2\text{O}$, где $M - \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $X - \text{F}^-, \text{OH}^-, \text{I}^-$. Полученные кристаллы были разобраны на морфологические разновидности, для которых затем было проведено определение составов на микронном уровне в комплексе на базе электронного микроскопа JEOL GSM-6480LV. Определены параметры ячеек для монокристаллов на дифрактометре XCaliburS с CCD детектором. Анализ базы данных ICSD показал, что в ряде случаев были получены известные иодаты щелочных металлов, однако, в двух экспериментах были диагностированы согласно параметрам ячеек фазы, изоструктурные известным ранее $\text{Cs}_4(\text{NbO})_2[\text{Si}_8\text{O}_{21}]$ (Crosnier 1990) и $\text{Rb}_4(\text{NbO})_2[\text{Si}_8\text{O}_{21}]$ (Kao 2002). Однако они отличались составами и наблюдались явления изоморфизма: Si-Ge в тетраэдре и Rb-Cs для щелочных катионов. Данный структурный тип характеризуется изогнутыми гофрированными цепочками тетраэдров, объединенными октаэдрами ниобия в пористый каркас со сквозными каналами вдоль оси а.

Таким образом, в результате проделанной работы удалось получить силикаты-германаты с щелочными металлами в условиях более низких температур, что облегчает условия их получения. Изоморфные соотношения для крупных щелочных металлов подтверждают ионообменные свойства данного структурного типа.

Источники и литература

- 1) Crosnier M. P. et al. Synthesis and structure of a novel polysilicate $\text{Cs}_4(\text{NbO})_2[\text{Si}_8\text{O}_{21}]$ // European journal of solid state and inorganic chemistry. – 1990. – Т. 27. – №. 3. – С. 435-442.
- 2) Kao H. M., Lii K. H. The first observation of heteronuclear two-bond J-coupling in the solid state: Crystal structure and solid-state NMR spectroscopy of $\text{Rb}_4(\text{NbO})_2(\text{Si}_8\text{O}_{21})$ // Inorganic chemistry. – 2002. – Т. 41. – №. 22. – С. 5644-5646.