

# ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

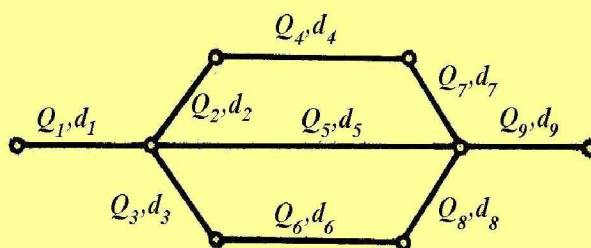


## «ГІДРОТЕХНІЧНЕ БУДІВНИЦТВО: МИНУЛЕ, СЬОГОДЕННЯ, МАЙБУТНЄ»

Збірка наукових праць



$$Q = S\omega = SC\sqrt{RJ}$$



Херсон, 2023

Міністерство освіти і науки України  
Херсонський державний аграрно-економічний університет  
Факультет архітектури та будівництва  
Кафедра гідротехнічного будівництва, водної та електричної інженерії

## **ГІДРОТЕХНІЧНЕ БУДІВНИЦТВО: МИНУЛЕ, СЬОГОДЕННЯ, МАЙБУТНЄ**

**Збірка наукових праць**

ВИПУСК VI

Херсон, 2023

**Висновки.** Сучасний стан тривало зрошуваних ґрунтів Кримського Присивашся характеризується зміною промивного режиму зрошення на непромивний за рахунок зниження зрошувальної норми. Це з часом змінює ефективність горизонтального дренажу з високої на задовільну, хоч використання зрошуваних земель на всіх варіантах дослідження залишається ефективним.

УДК 546.64.73

**Заводяний В.В.**

*Херсонський державний аграрно-економічний університет, м. Херсон*

### **УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ $K_3TiOF_5$**

**Вступ.** Сегнетоелектричні матеріали використовують в конденсаторах змінної ємності. Діелектрична проникність сегнетоелектричних матеріалів не лише налаштовується але і дуже велика. Тому сегнетоелектричні конденсатори набагато менші за розмірами та мають більшу електроємність у порівнянні з діелектричними конденсаторами. Порівнянно недавно було синтезовано ряд матеріалів, що мають сегнетоелектричні властивості, до яких належить і  $K_3TiOF_5$  [1]. Вихідні матеріали KF (Ventron, чистота > 99,9%), оксиди  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$  (Ceram, 99,95%) попередньо висушені у вакуумі при температурі 473К протягом 20 годин. Оксифториди  $TiOF_2$ ,  $NbO_2F$ ,  $TaO_2F$  отримують дією 40% розчину плавикової кислоти на відповідні оксиди в тефлоновій ванній, після повного випаровування розчину на пісочній ванні при 373К. Залишкові тверді продукти дегазуються у вакуумі при температурі 473К. Близько 18г суміші зважують в стехіометричних пропорціях, розтирають в агатовій ступці в сушильній шафі, потім розміщують в біконічний платиновий 10% родієвий тиглі. Сполуку отримують в наступній реакції  $3KF+TiOF_2 \rightarrow K_3TiOF_5$ . Після дегазації в вакуумі протягом 20 годин при 473К а потім герметизації в атмосфері сухого кисню тигель обпалюють при температурі реакції протягом 24 годин а потім при температурі плавлення +50К [1].

**Основна частина.** Об'єктом дослідження є кристалічна структура сполуки  $K_3TiOF_5$ .

В базі даних PDF-2 за 2009 р. міститься проіндексований дифракційний спектр, отриманих для сполуки  $K_3TiOF_5$ . Кристалічна структура даного спектру невідома.

*Мета роботи* – запропонувати структурну модель для дифракційного спектру сполуки  $K_3TiOF_5$  під номером 00-023-0506 в базі даних PDF-2 за 2009 р.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Визначити періоди решітки та сингонію, в якій кристалізується досліджувана сполука.

2. Обрати просторову групу симетрії та запропонувати структурну модель для даного спектру сполуки.

3. Провести уточнення мікроструктурних параметрів для обраної моделі методом Рітвельда.

Сольвотермічний синтез  $K_3TiOF_5$  проводився в автоклаві із нержавіючої сталі з тефлоновою футеровкою при зниженому тиску. Всі реагенти ( $KOH$ ,  $KF \cdot 2H_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti$ ,  $NH_4HF_2$ ,  $H_2O_2$ ) і метанол були аналітично чистими і використовувались без додаткової очистки (придбаними Shanghai Chemical Reagent Company). Суміш у стехіометричному співвідношенні поміщають в мілілітровий автоклав із нержавіючої сталі з тефлоновим покриттям, котрий потім заповнюють метанолом до 80-кратного загального об'єму. Автоклав швидко закривали і нагрівали при температурі  $200^\circ C$  протягом 24 або 36 годин та охолоджували природнім шляхом до кімнатної температури. Осадки збирали і промивали етанолом, дистильованою водою відповідно та сушили у вакуумі при  $60^\circ C$  протягом 2 годин [3].

Від отриманого зразка знімалась дифрактограма методом порошку з геометрією зйомки Брег-Брентано. Дифракційний спектр відповідає  $K_3TiOF_5$  під номером 00-023-0506 в базі даних PDF-2 [2, 3] індексується в тетрагональній сингонії, з періодами решітки  $a=6,102^\circ A$ ,  $c=8,655^\circ A$ .

Результати аналізу літератури свідчать про те, що кристалічна структура досліджуваної сполуки невідома. Своїми електричними властивостями може бути використана як сегнетоелектрик.

Методи дослідження. Дифракційні спектри сполук для дослідження генерували за допомогою програми HighScorePlus 3.0 та приєднаної до неї бази даних PDF-2 за 2009 р. у форматі UDF.

Аналіз запропонованої структурної моделі даного спектру проводили за допомогою програми HighScorePlus 3.0 методом Рітвельда.

Дифракційний спектр сполуки  $K_3TiOF_5$  індексується в тетрагональній сингонії з періодами решітки  $a=6.086 A$ ;  $b=6.086 A$ ;  $c=8.675 A$ . Можлива просторова група симетрії  $I41 (80)$ .

Правильна система точок та уточнені їх координати для даного спектру представлені в табл. 1.

**Таблиця 1**

Мікроструктурні параметри  $K_3TiOF_5$  для спектру 00-023-0506 в базі даних PDF-2 за 2009 р.

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	$U_{iso}^a$
K1	8b	0.500000	0.252(9)	0.588(4)	0.2(4)	0(1)
K2	8b	1.000000	0.233(5)	0.233(5)	0.4(4)	5.8(4)
F1	8b	1.000000	-0.900(8)	0.393(4)	0.1(4)	10(1)
O1	4a	1.000000	0.000000	0.000000	0.1(4)	0(1)
F2	8b	1.000000	0.749(7)	0.262(7)	0.8(4)	0(1)
F3	8b	0.500000	0.47(1)	0.696(9)	-0.1(4)	0(2)
Ti1	8b	0.500000	0.247(5)	0.803(4)	0.1(4)	0(1)

Примітка: Wyck. – правильна система точок; s.o.f. – коефіцієнт заповнення позицій атомами; x, y, z – координати атомів в долях періодів решітки ( $x=X/a$ ;  $y=Y/b$ ;  $z=Z/c$ );  $U_{iso}^a$  – температурний фактор

Фактор розбіжності  $R=7.311\%$ .

На рис. 1. представлена дифрактограма згенерована та розрахована за структурною моделлю для сполуки  $K_3TiOF_5$ .

На рис. 2 представлено зображення запропонованої моделі кристалічної структури досліджуваної сполуки.

Просторова група симетрії  $I4_1(80)$  має поворотну вісь симетрії 2-го порядку, паралельну 001, гвинтову вісь 4-го порядку з трансляцією  $1/3c$  паралельну 001.

Також, часткове заповнення правильних систем точок в досліджуваній структурі, може вказувати на те, що стехіометричний склад сполуки може бути дещо змінений. Отже структура сполуки потребує подальшого дослідження.

Даний матеріал є сегнетоелектрик. Діелектрична проникність матеріалів дуже велика. Тому даний матеріал може бути використаний в конденсаторах, які значно менші за розмірами за діелектричні. Порівняно недавно було синтезовано ряд матеріалів, що мають сегнетоелектричні властивості, до яких належить і  $K_3TiOF_5$ . Вивчення кристалічної структури матеріалу дозволяє більш детально оцінити його сегнетоелектричні властивості, та проводити теоретичні розрахунки цих властивостей.

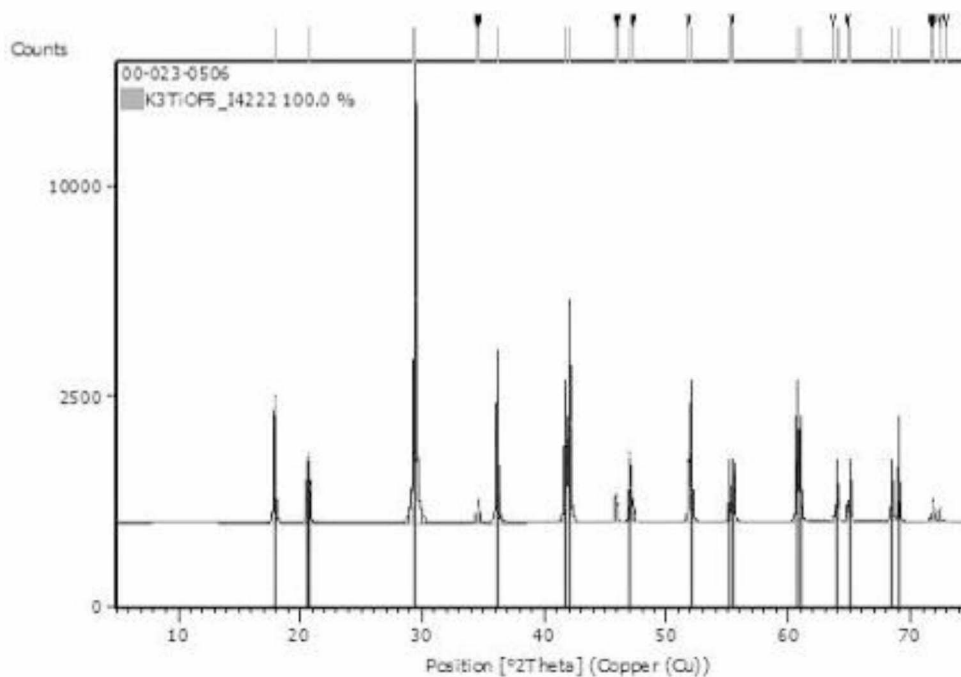


Рис. 1 Результуюча дифрактограма сполуки  $K_3TiOF_5$  згенерована та розрахована за структурною моделлю

**Висновки.** 1. За допомогою програми TREOR проведено Дифракційний спектр сполуки  $K_3TiOF_5$  індексується в тетрагональній сингонії з періодами решітки  $a=6.086\text{ \AA}$ ;  $b=6.086\text{ \AA}$ ;  $c=8.675\text{ \AA}$ .

Дифракційний спектр  $\beta$ -фази (сполука 00-049-0903) індексується в орторомбічній сингонії з періодами решітки  $a=8.668(7) \text{ \AA}$ ;  $b=8.677(8) \text{ \AA}$ ;  $c=8.685(7) \text{ \AA}$ .

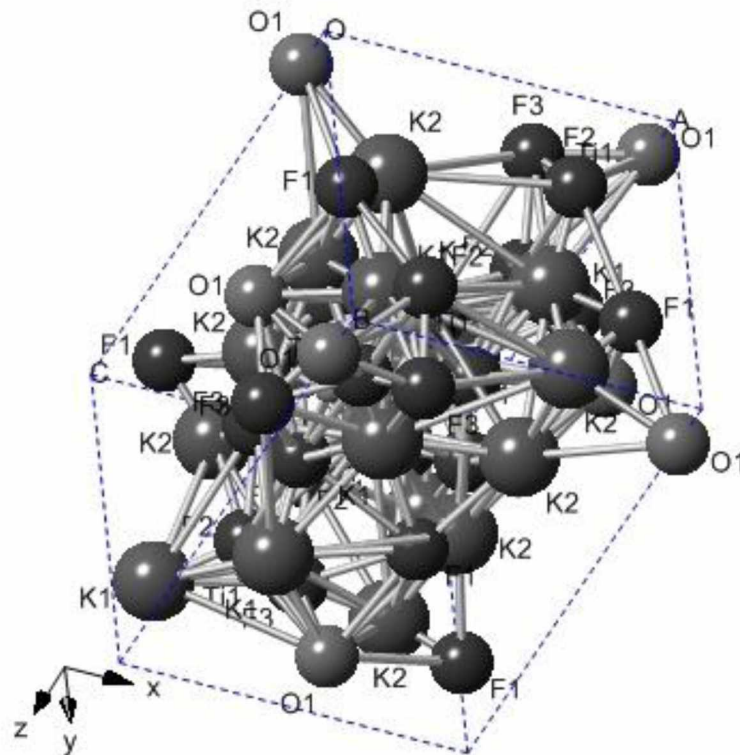


Рис. 2 Кристалічна структура сполуки  $\text{K}_3\text{TiOF}_5$  для досліджуваного дифракційного спектру

2. Можлива просторова група симетрії  $I41$  (80), та запропоновано для розрахунку структурну модель.

3. За допомогою програми HighScorePlus 3.0 методом Рітвельда уточнено параметри структурної моделі досліджуваної сполуки. Мікроструктурні параметри приведені у табл. 1.

#### Список використаної літератури:

1. MA Fouad, JP Chaminade, J Ravez, and A Sadel. Ferroelastic domain study in crystals with formula  $\text{K}_3\text{TiOF}_5$ ,  $\text{K}_3\text{MO}_2\text{F}_4$  and  $\text{K}_3\text{M}'\text{O}_3\text{F}_3$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$ ). In Advanced Materials Research. 1994. V. 1, p. 469-478. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1-2.469>

2. PDF-2 data bases for 2009 <https://www.icdd.com/pdf-2/>

3. Jie Sheng, Kaibin Tang, Wei Cheng, Junli Wang, Yanxiang Nie, and Qing Yang. Controllable solvothermal synthesis and photocatalytic properties of complex (oxy)uorides  $\text{K}_2\text{TiOF}_4$ ,  $\text{K}_3\text{TiOF}_5$ ,  $\text{K}_7\text{Ti}_4\text{O}_4\text{F}_7$  and  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ . Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 171. №13. P279-287. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.141>