Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет»

На правах рукописи

Коваленко Лилия Юрьевна

# СИНТЕЗ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ H2Sb2-xVxO6•nH2O СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

02.00.21 – химия твердого тела

## ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор Бурмистров Владимир Александрович

оглавление
------------

ВВЕДЕНИЕ
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ11
1.1 Явление низкотемпературной протонной проводимости в твердых
электролитах11
1.1.1 Особенности водородной связи11
1.1.2 Стадии протонного переноса13
1.1.3 Кооперативные процессы при транспорте протонов в твердых
электролитах16
1.1.4 Механизмы протонного транспорта в низкотемпературных
протонных проводниках
1.1.5 Протонная проводимость в гидратах кислот, кислых солях, оксидах
поливалентных элементов
1.2 Особенности ионного транспорта в твердых электролитах
1.2.1 Особенности ионной проводимости
1.2.2 Транспортные характеристики ионных проводников
1.3 Протонные проводники, кристаллизующиеся в структурном типе
пирохлора
1.3.1 Структура типа пирохлора
1.3.2 Особенности транспорта ионов в пирохлорных структурах
1.3.3 Протонная проводимость сурьмяных кислот
1.3.4 Синтез и свойства твёрдых растворов замещения на основе ПСК 40
1.3.5 Изовалентное допирование ПСК ионами ванадия в рамках
структуры типа пирохлора 44
1.4. Заключение по литературному обзору 50
Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 51

2.1 Синтез полисурьмяной кислоты, допированной ионами ванадия	. 51
2.2 Оксидиметрическое титрование маточных растворов	. 52
2.3 Многократная перекристаллизация	. 54
2.4 Методы установления состава и структуры твердых растворов	. 55
2.4.1 Рентгенфлюресцентный анализ образцов и морфология структурь	155
2.4.2 Спектроскопия NEXAFS и ЭПР	. 56
2.4.3 Метод рентгенофазового анализа	. 57
2.4.4 Дериватография	. 58
2.4.5 ИК-спектроскопия	. 59
2.4.6 Гелиевая пикнометрия	. 59
2.5 Методы исследования транспортных свойств полученных соединений	. 60
2.5.1 Метод ионного обмена	. 60
2.5.2 Импедансная спектроскопия	. 62
Глава 3. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ	I
$H_2Sb_{2-X}V_XO_6 \cdot nH_2O \dots$	. 64
3.1 Уточнение состава допированных соединений	. 64
3.1.1 Энергодисперсионный анализ	. 64
3.1.2 Уточнение валентного состояния ионов ванадия в допированных	
соединения	. 65
3.1.3 Оксидиметрическое титрование маточных растворов	. 67
3.2 Выявление закономерностей допирования ПСК ионами V <sup>+5</sup>	. 68
3.3 Определение состава фаз допированных соединений	. 70
3.3.1 Рентгенофазовый анализ образцов	. 70
3.3.2 Рентгеноструктурный анализ	. 72
3.4 Термолиз допированных форм	. 74

3.4.1 Температурные области устойчивости допированных форм74
3.4.2 Стадийность термолиза ПСК75
3.4.3 Термолиз образца H <sub>2</sub> Sb <sub>1,52</sub> V <sub>0,48</sub> O <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O 79
3.4.4 Сравнение температурных интервалов стадий термолиза
допированных форм
3.4.5 Состав образцов
3.5 ИК-спектроскопия твердых растворов H <sub>2</sub> Sb <sub>2-x</sub> V <sub>x</sub> O <sub>6</sub> ⋅nH <sub>2</sub> O 86
Глава 4. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ЗАМЕЩЕНИЯ H <sub>2</sub> Sb <sub>2-X</sub> V <sub>X</sub> O <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O
4.1 Особенности кинетики ионного обмена H <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup> твердых растворов
$H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O \dots 89$
4.1.1 Определение ионообменной ёмкости H₂Sb₂-xVxO6⋅nH2O при обмене H <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>
4.1.2 Механизм ионного обмена $H^+/Na^+$ в $H_2Sb_{2-x}V_xO_6$ $\cdot nH_2O$
4.2 Протонная проводимость твердых растворов H <sub>2</sub> Sb <sub>2-x</sub> V <sub>x</sub> O <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O96
4.2.1 Диэлектрические характеристики твердых растворов
$H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O \dots 96$
4.2.2 Протонная проводимость образцов в зависимости от относительной влажности
4.2.3 Протонная проводимость крайнего твердого раствора замещения
при низких температурах102
4.2.4 Диэлектрическая проницаемость (H <sub>3</sub> O)Sb <sub>1,52</sub> V <sub>0,48</sub> O <sub>5</sub> (OH)·0,4H <sub>2</sub> O при
низких температурах104
4.3 Механизм транспорта протонов в ПСК, допированной ионами ванадия . 110
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ 114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 115

## **ВВЕДЕНИЕ**

Актуальность темы. Низкотемпературные топливные элементы, работающие на водородном топливе, являются эффективными, экологически чистыми и мобильными источниками энергии. Одной из главных частей таких элементов является полимерная протонпроводящая мембрана, в состав которой часто вводят наночастицы оксидов и гетерополикислот, которые изменяют число подвижных протонов, увеличивают влагосодержание и расширяют температурный интервал их работы.

Перспективы применения в мембранах, в качестве компонентов, имеют неорганические кислоты, обладающие высокой протонной проводимостью, которые кристаллизуются в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. Fd3m). Улучшить физико-химические свойства таких соединений можно путем их допирования изовалентными ионами. Это может привести к изменению структуры протонгидратной подрешетки при сохранении заряда основного каркаса и концентрации подвижных протонов. Вместе с тем изменение состава каркаса должно во многом определять неэквивалентность протонсодержащих групп – ослабление одних и усиление других H-связей в системе, что должно повлиять на значение протонной проводимости при низкой температуре.

Кристаллизующаяся в структурном типе пирохлора полисурьмяная кислота (ПСК) является протонным проводником при температурах близких к комнатным. Расширить температурный интервал проводимости ПСК можно путём замещения части ионов Sb<sup>+5</sup> на изовалентные ионы. Однако в литературе мало внимания уделяется изучению закономерностей образования твердых растворов замещения на основе ПСК, определению концентрационных интервалов существования фаз, изоморфных пирохлору, структурных особенностей соединений, выявлению установлению взаимосвязи между степенью изовалентного допирования и структурой

протонгидратной подрешетки, изучению влияния влажности среды и температуры на величину протонной проводимости.

В связи с этим целью настоящей работы является синтез полисурьмяной кислоты, допированной ионами  $V^{+5}$ , установление влияния степени изовалентного замещения  $Sb^{+5}/V^{+5}$  на структурные параметры и протонную проводимость синтезированных соединений.

Для решения данной цели были поставлены следующие основные задачи:

• синтез образцов на основе ПСК с различным количеством допанта (иона V<sup>+5</sup>) в рамках структуры типа пирохлора методом соосаждения, уточнение элементного состава полученных образцов различными методами;

• определение концентрационных границ существования твёрдых растворов замещения на основе ПСК и их структурных параметров;

• изучение ионообменных свойств твердых растворов и определение коэффициентов взаимодиффузии при обмене H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>;

• исследование диэлектрической релаксации и протонной проводимости твердых растворов при различных температурах и относительной влажности, рассмотрение механизма транспорта протонов.

#### Научная новизна

1. Впервые синтезированы образцы ПСК, допированные ионами ванадия. Установлено, что в рамках структуры типа пирохлора устойчивы твёрдые растворы H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, в которых 0<x≤0,48. Предложена модель заполнения атомами кристаллографических позиций пирохлорной структуры.

2. Установлено, что увеличение количества ионов ванадия в твердых растворах приводит к уменьшению размера элементарной ячейки и радиуса каналов с гексагональными полостями, а также к изменению структуры протонгидратной подрешетки и появлению неэквивалентных протонных группировок в синтезированных образцах.

3. Показано, что полученные соединения обладают ионообменными свойствами при обмене H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> в растворе гидроксида натрия. Большие значения коэффициентов взаимодиффузии указывают на высокую подвижность протонов и ионов натрия в структуре соединений.

4. Впервые проведены исследования диэлектрической релаксации и протонной проводимости твердых растворов H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O (0<x≤0,48) в широком интервале температур и относительных влажностей. Определенная энергия активации протонной проводимости составила 30 КДж/моль, что меньше, чем у исходной ПСК.

5. Установлено, что введение ионов ванадия приводит к увеличению протонной проводимости. Показано, что на протонный перенос оказывает влияние изменение энергии связи протонов с  $[BO_3]^-$  - октаэдрами (B = V, Sb), которые формируют каркас структуры.

#### Основные положения, выносимые на защиту

1. В синтезированных твердых растворах замещения  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O(0 < x \le 0,48)$  с увеличением количества ионов V<sup>+5</sup> в 16с позициях структуры типа пирохлора фиксируется уменьшение параметра кристаллической решётки и размера гексагональных полостей, в которых расположены протонсодержащие группировки.

2. Допирование ПСК ионами V<sup>+5</sup> изменяет энергию связи протонов с ионами кислорода  $[BO_3]^-$  - октаэдров (B = V, Sb), что приводит к смещению границ стадий термолиза по сравнению с исходной ПСК: протонсодержащие группировки из 16d и 8b позиций структуры удаляются при более высоких температурах, а из 48f – при более низких температурах.

3. Ионный обмен H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> в твердых растворах H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O (0<x≤0,48) характеризуется высокой трансляционной подвижностью H<sup>+</sup>, однако с увеличением степени замещения Sb<sup>+5</sup>/V<sup>+5</sup> наблюдается уменьшение значений ионообменной ёмкости и коэффициентов взаимодиффузии, вследствие затрудненного транспорта H<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> по гексагональным каналам структуры меньшего диаметра. 4. Замещение части ионов Sb<sup>+5</sup> каркаса структуры типа пирохлора ионами V<sup>+5</sup> с меньшей величиной электроотрицательности увеличивает протонную проводимость и уменьшает ее энергию активации. Для крайнего твердого раствора замещения  $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$  значение протонной проводимости составляет 66 мСм/м при 25 °C и RH = 58%.

5. Транспорт протонов В твердых растворах  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ скоррелированного переноса осуществляется путем ИХ ПО системе водородных связей, образованных протонсодержащими группировками, расположенными в гексагональных полостях, и анионами кислорода [BO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> октаэдров (B = V, Sb) структуры типа пирохлора.

### Практическая значимость

Впервые синтезированы образцы ПСК, допированные ионами ванадия, имеющие высокую протонную проводимость при комнатной и низких температурах. Полученные соединения могут быть рекомендованы в качестве неорганического компонента в композитных протонпроводящих мембранах, используемых в сенсорных устройствах и низкотемпературных топливных элементах.

#### Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях и семинарах: Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013, 2015-2019), V конференции с элементами научной школы для молодёжи «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, 2015), Всероссийской конференции с международным участием «Топливные И энергоустановки на их основе» (Черноголовка, элементы 2015; Суздаль, 2017), Всероссийской конференции с международным участием (Новосибирск, 2015, «Горячие точки химии твёрдого тела» 2019), 13 и 14 Международных Совещаниях «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого (Черноголовка, 2016, 2018), XV Международной тела» конференции «International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC -2016)» (Санкт-Петербург, 2016), XX и XXI Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019), Х Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев-2017», (Санкт-Петербург, 2017), Первой международной конференции по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физической химии И электрохимии расплавленных И твёрдых электролитов) (Екатеринбург, 2017), IV Всероссийской молодёжной конференции «Достижения молодых учёных: химические науки» (Уфа, 2018), Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого материалы» (Санкт-Петербург, тела И функциональные 2018), материаловедческом форуме (Улан-Удэ, 2018), III Байкальском 13th International Conference on Solid state chemistry (Czech Republic, Pardubice, 2018), VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию ВГУ, «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018)» (Воронеж, 2018).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00269 и Фонда поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО «ЧелГУ».

#### Публикации

Материалы диссертационной работы представлены в 23 публикациях, в том числе 6 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ для публикации научных результатов и 17 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

### Личный вклад автора

Соискателем выполнен критический обзор литературы по теме исследования, проведена основная часть экспериментов, выполнена обработка полученных данных. Часть экспериментального материала получена при участии сотрудников ФГАОУ ВО «Южно-Уральского государственного университета (НИУ)», Уральского центра коллективного

9

пользования «Современные нанотехнологии» ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

## Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Полный объём диссертации составляет 130 страниц, включает 49 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 160 наименований.

## Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

# 1.1 Явление низкотемпературной протонной проводимости в твердых электролитах

Протонные проводники твердые \_ электролиты, В которых положительно заряженные частицы, содержащие водород (протоны H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>,  $NH_4^+$ ), являются носителями тока И разряжаются на катоде при электролизе [1-3].

Отличительное свойство таких частиц — способность к образованию водородных связей [1-3].

#### 1.1.1 Особенности водородной связи

Водородная связь (1.1) как вид химического взаимодействия атомов в молекуле отличается тем, что в её образовании существенное участие принимает атом водорода, уже связанный ковалентной связью с другим атомом (А).

$$A-H\cdots B-R \tag{1.1}$$

Группа А-Н выступает донором протона (акцептором электрона), а другая группа (или атом) В – акцептором протона (донором электрона). Другими словами, группа А-Н проявляет функцию кислоты, а группа В – основания.

От общих для всех веществ ван-дер-ваальсовых сил взаимного притяжения молекул водородная связь отличается направленностью и насыщаемостью, качествами обычных (валентных) химических связей [4].

Согласно [5], при образовании водородной связи, кроме чисто электростатического эффекта, происходит делокализация электронного заряда, то есть частичный перенос заряда от молекулы донора электронов В к молекуле акцептора А. В молекуле А–Н связь полярная; электронная пара смещена к А, и на атоме водорода как бы освобождается s-орбиталь. Поле действия протона велико, и поэтому неподеленная пара атома В притягивается к 1s-орбитали иона  $H^+$  и образует связь. Рассмотренный механизм образования водородной связи требует, чтобы связь A–H была легко поляризуема, а атом A имел большую электроотрицательность, а у B были неподеленные электронные пары. Точные квантово-механические расчеты показывают, что при сближении молекул сначала начинается их взаимная поляризация, а затем идет перенос заряда, таким образом, ориентационное и индукционное взаимодействие способствует переносу заряда. Такой механизм возможен и в случае, когда атомы A и B являются одинаковыми, содержат неподеленные пары электронов, – при образовании водородной связи между молекулами  $H_2O$ , HF или  $NH_3$  [5].

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры, поэтому она характерна, прежде всего, для соединений фтора, а также кислорода, в меньшей степени азота, в ещё меньшей степени для хлора и серы. Соответственно, меняется и энергия водородной связи [6].

Таким образом, водородная связь не сводится к электростатическому притяжению полярных групп А-Н и В, а рассматривается как донорноакцепторная химическая связь. По своим энергиям, обычно 3 – 8 ккал/моль (0,13 – 0,35 эВ), водородная связь занимает промежуточное положение между ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (доли ккал/моль) и типичными химическими связями (десятки ккал/моль) [4].

Сила водородной связи зависит от локальной симметрии кислородных атомов. Так, в [7, 8] показано, что если оба кислорода, образующие водородную связь, занимают кристаллографические эквивалентные позиции, то водородная связь является симметричной; если атомы кислорода не эквивалентны, – то ассиметричной (Рис. 1.1). Для сильных симметричных и асимметричных водородных связей протон находится в потенциальной яме и практически не имеется различий в энергиях связи между донором и акцептором. Для средних водородных связей протон находится в одном из двух минимумов двойной потенциальной ямы, при высоких температурах

12

термические колебания позволяют протону преодолевать энергетический барьер занимать сразу обе позиции, что И частично называется разупорядочением водородной связи. Слабые водородные связи обычно протон потенциальной вблизи асимметричны И находится В яме кислородного донора. Слабые симметричные водородные связи, как правило, не наблюдаются [7, 8].



**Рис. 1.1.** Локализация протона на водородной связи (а); схематическое изображение симметричной и асимметричной сильной (б), средней (в) и слабой (г) связей в координатах потенциальная энергия водородных связей Е(r) как функция межатомных расстояний; O<sub>d</sub> – O<sub>донор</sub>, O<sub>a</sub> – O<sub>акцептор</sub> [1, 7, 8].

#### 1.1.2 Стадии протонного переноса

Перенос протона между электроотрицательными атомами состоит из двух стадий. На первой стадии происходит перескок протона вдоль водородной связи между двумя энергетическими минимумами. Энергия активации этого процесса быстро понижается, а его частота растет при укорочении водородной связи:



Вторая стадия связана с выходом протона за пределы водородной связи, что достигается при вращении протонсодержащих группировок [1]. В подавляющем большинстве случаев один из двух минимумов является более глубоким и протон в основном состоянии локализован преимущественно в нем (Рис. 1.1). При повороте протонсодержащих группировок могут возникать короткие О-О расстояния без протонов, которые называют L-дефектами Бьеррума, или содержащие протоны в обоих минимумах – D-дефекты (Рис. 1.2) [1]. Так формируются ориентационные дефекты (L и D-дефекты).



**Рис. 1.2.** Строение L-(а) и D-(б) дефектов Бьеррума [1].

В случае, если рядом находятся две нейтральные молекулы, на второй стадии могут возникнуть два ионных дефекта: ионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>. Очевидно, что образование дефектов облегчается при уменьшении прочности образуемых на первой стадии водородных связей [1].

Однако в [9] отмечается, что в оригинальных статьях до начала 20в. для описания переноса протона авторы большое внимание уделяли донорноакцепторным взаимодействиям, использовали понятия «жидкоподобная и льдоподобная вода», при этом не учитывали химические взаимодействия и структурные особенности соединений. В [9] также показано, что первая стадия двухстадийного переноса протона является лимитирующей в оксидах, а вторая стадия, наоборот, затруднена в воде (водных растворах).

Низкотемпературные протонные проводники в своем составе содержат воду, которая участвует в транспорте протонов (Рис. 1.3). При этом окружение молекул воды чаще является тетраэдрическим [10]: каждый кислород образует две ковалентные и две водородные связи с ближайшими протонами. Для транспорта протона необходим одновременный разрыв трех связей, одна из которых существенно отличается от двух других. Это означает, что при вращении должен образовываться D-дефект Бьеррума с высокой энергией (Рис. 1.2, б). Поэтому вращение молекулы воды с тетраэдрическим окружением существенно затруднено [1].



**Рис. 1.3.** Тетраэдрическая координация водородных связей в конденсированных фазах. Пунктиром показано образование сетки водородных связей между молекулами воды (1); с анионным остовом (2).

При этом водородные связи обычно образуют пространственную организацию, называемую сеткой водородных связей. Для кислых солей типа  $M_nH_m(XO_4)$ , где M = Cs, Rb, K и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, X = S, Se, P, As, на один оксоанион  $XO_4^-$  может приходиться от одной водородной связи, как это наблюдается в  $K_3H(SO_4)_2$  [7, 11, 12], до четырех, когда все атомы кислорода связаны с водородом. Распределение водородных связей может быть представлено 0-, 1-, 2- или 3-мерными сетками в зависимости от плотности водородных связей [7].

Если связь анионного каркаса с протонными группировками сравнительно слабая, протон может перемещаться только по молекулам H<sub>2</sub>O. Такие гидратированные оксиды, чаще поливалентных элементов, относят к классу глобулярных гидратов (Рис. 1.4). Связи сорбирующихся частиц с ядром оказываются сравнительно слабыми, поэтому возможны диссоциации групп [анион–O]–H по кислотному или основному механизму и переход образующихся ионов в межзёренное пространство. Свойства таких систем

определяются природой высокоподвижного «раствора», находящегося в межслоевом пространстве, который содержит молекулы воды и ионы, образующиеся при диссоциации локализованных на поверхности групп (Рис. 1.4). Ввиду крайне малого размера микропор (< 100 Å), содержащих межзёренный раствор, а также вследствие неупорядоченности системы образующихся внутри него и на поверхности глобулы водородных связей, такой раствор обладает очень высокой подвижностью. Присутствие в растворе протонных дефектов (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> или OH<sup>-</sup>) обусловливает достаточно высокую протонную проводимость глобулярных гидратов, величина которой для ряда соединений достигает 10<sup>-2</sup> См·см<sup>-1</sup> [13, 14].



**Рис. 1.4.** Схема строения глобулярных гидратов, стабилизированных Н<sup>+</sup>-ионами.

Однако на перенос протона в большинстве систем может влиять «комплекс факторов» – и дефектность структуры, и наличие водородной сетки, и развитая поверхность. Поэтому в литературе транспорт протонов описывают с учетом влияния кооперативных процессов.

# 1.1.3 Кооперативные процессы при транспорте протонов в твердых электролитах

Термин «кооперативный процесс» впервые был использован для описания биологических мембранных процессов.

Под кооперативным (аллостерическими) эффектом обычно понимается явление, при котором изменение, возникшее на одном месте сложной

структуры, передается к другому удаленному месту с помощью структурной или энергетической связи [15, 16].

На кооперативные процессы при транспорте протонов влияют:

• сила связи «водородной сетки» с анионным остовом – величина протоноакцепторной способности аниона

Формирование гидратов протона  $H(H_2O)_n$  возможно лишь в том случае, когда протоноакцепторная способность аниона не больше, чем у молекул воды. Такие анионы образуют слабые водородные связи, что дополнительно облегчает вращательную подвижность связанных с ними водородными связями протонсодержащих групп. Кроме того, их вращение в высокогидратированных системах приводит к разрыву образуемых H-связей и заметно облегчает вращение связанных с ними молекул воды [1].

В работах [17, 18] показано, что для твердых протонных проводников с небольшим количеством гидратной воды, взаимодействие кислотного протона с анионной подрешеткой может быть более сильным, чем с высокоподвижным «раствором», находящимся в межслоевом пространстве.

Энергия ассоциации «водородной сетки» увеличивается с уменьшением кислотности pKa остова. В мембране NAFION: с уменьшением содержания воды коэффициент диффузии проводимости приближается к коэффициенту диффузии молекул воды и даже значительно уменьшается из-за последовательного подавления межмолекулярных реакций переноса протона и начала ассоциации носителей заряда с неподвижным анионным каркасом. Наблюдается увеличение энтальпии активации протонной проводимости при небольшом количестве воды [9, 19].

• симметрия «водородной сетки»

Перенос протона в гидратированных системах существенно ускоряется при введении в систему протонов, нарушающих тетраэдрическую координацию воды [20]. За счет кооперативных эффектов перенос протона в водных растворах оказывается более быстрым, чем других ионов. По этой причине самые высокие значения коэффициента самодиффузии достигаются

17

для мембран, находящихся в водородной форме [20, 21]. При этом вращение протонсодержащей группировки возможно относительно одной наиболее прочной связи, в том числе и водородной [1].

В [18] показано, что добавление соли или кислоты в чистую воду приводит к уменьшению коэффициента диффузии процесса «перескока» протона и к увеличению времени пребывания молекулы воды в равновесном состоянии. С увеличением концентрации серной кислоты возрастает «структурированность» серной кислоты. В серной кислоте облегчается вращение, по сравнению с водой. Но в расчетах [18] не учитывалась природа катионов и анионов. Авторы считали, что молекулы воды участвуют в первой сольватной оболочке катионов и анионов [18].

• вероятность «перехода» протона от одного протоноакцепторного атома к другому

Протоны, перемещаясь к другому атому, находятся в аналогичном «временном» состоянии равновесия [22]. При этом происходит изменение положения группировок  $H_5O_2^+$  с туннелированием протона. Показано, что «протон» движется «туда и обратно», однако при расчете рассматривалась «вероятность» расположения протонов, не учитывалось влияние анионных полей [22].

В работе [23] показано, что транспорт протонов не возможен в том же направлении, нужна перестройка окружения.

• расстояние между атомами-протоноакцепторами

При моделировании энергетических характеристик протонной проводимости по «сетке водородных связей» льда авторы [23] считали, что атом О не участвует в «переносе протона». При этом учитывали расстояния между кислородами и дипольные взаимодействия. Считали, что протон может быть перенесен либо в виде ионных дефектов, либо дефектов Бьеррума. В [23] было показано, что дипольные взаимодействия приводят к уменьшению энергетических характеристик процесса и росту протонной проводимости.

18

Для высокотемпературных протонных проводников, например BaCeO<sub>3</sub>, также при расчете коэффициентов диффузии протонов учитывалось расстояние О-О [9].

Уменьшение расстояния О-О является одним из важнейших факторов, определяющих перенос протона, даже если при этом протон перемещается не очень далеко от своего начального положения [24]. Перемещение оказывается наиболее вероятным при сближении ядер кислорода, между которыми он перемещается, до расстояний близких к 2,4Å [24].

• изменение длины О—Н-связи

В координационных соединениях, таких как сложные оксиды, изменение длины О—Н-связи обусловлено не только ее участием в водородной связи, а, в первую очередь, определяется структурными особенностями (устойчивостью координационного полиэдра) и дефектностью фазы [25].

В работах [1, 26-29] отмечается, что при перескоке протонов фиксируется попеременное ослабление одних и усиление других водородных связей, что сочетается с колебательной подвижностью решетки.

Авторами в [30] было показано, что увеличение подвижности протонов ряду Sr<sub>5,92</sub>Ta<sub>1,08</sub>O<sub>11,18</sub> – Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> – Ba<sub>3</sub>In<sub>2</sub>ZrO<sub>8</sub> коррелирует с В увеличением протонной проводимости и отражает факт изменения энергии металл-кислород. Проведено сравнение величин протонной связи при T<500°C в условиях влажной атмосферы для проводимости изоструктурных фаз с одинаковой номинальной концентрацией вакансий кислорода и близкими предельными степенями гидратации. Наблюдается падение протонной проводимости с увеличением заряда *d*-элемента и уменьшением параметра решетки. Авторы предположили, что подвижность протонов (при прочих равных условиях) определяется энергией связи М-О. В ряду увеличения энергии связи М-О: Zr-O (312 КДж/моль), Nb-O (326 КДж/моль), Та-О (346 КДж/моль), W-O (405 КДж/моль) [31] протонная проводимость уменьшается. Вероятно, миграция протона определяется подвижностью кислородной подрешетки. Так как перескок протона происходит на фоне колебаний системы атомов кислорода, то при движении протона в кристаллической решетке скорость переноса протона между двумя положениями равновесия зависит от легкости возбуждения колебаний кислорода О-М-О [30].

Таким образом, на значения протонной проводимости влияют структурированность сетки водородных связей и её связь с анионным остовом. В зависимости от перестройки водородных связей возможны разные механизмы проводимости.

Для монокристаллов ортоиодной и ортотеллуровой кислот было установлено, что параметры протонного переноса коррелируют с радиусом катиона и симметрией аниона. Квантовохимическое моделирование показало возможность двух механизмов протонного переноса: путем вращения аниона и по протонгидратной оболочке с участием кристаллогидратной воды [32].

# 1.1.4 Механизмы протонного транспорта в низкотемпературных протонных проводниках

К настоящему времени считается, что существует два основных механизма трансляционного движения (диффузии) протонов в твердых телах: экипажный механизм и механизм Гротгуса.

В основе экипажного механизма (или модели «перевозчика», или механизма «переносчика») лежит представление о том, что движение протонов происходит на молекуле-«перевозчике» (например, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> или NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) по сетке из нейтральных молекул перевозчика (например, H<sub>2</sub>O или NH<sub>3</sub>). Таким образом, в кристалле наблюдается кооперативное движение двух встречных потоков – заряженных ионов и нейтральных молекул. Для экипажного механизма результирующая энергия активации состоит из двух составляющих – энергии движения иона и энергии перестройки окружения. Это приводит к большим значениям предэкспоненциального множителя в уравнении проводимости. Для рассматриваемого механизма необходима

слабая связь иона с кристаллическим окружением, что приводит к низкой термической стабильности, – дегидратация материала происходит при низких температурах [33].

Однако есть противоречения во времени жизни иона оксония (10<sup>-12</sup> c) и времени переноса протона – 10<sup>-9</sup> c, стерические затруднения при движении таких больших ионов, как оксоний: малый размер граней координационных полиэдров, через которые необходимо пройти иону оксония для осуществления данного механизма [1, 7, 33, 34].

Экипажный механизм является самым распространенным механизмом транспорта протона и встречается в ряде протонных проводников со слабыми водородными связями, таких как Nafion, в котором ионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> перемещаются вдоль сульфоновых функциональных групп (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) в полимерной матрице.

Для экипажного механизма тормозящими факторами являются наличие сильных Н-связей и сетки водородных связей, что препятствует свободной миграции полиатомных ионов [7].

В случае механизма Гротгуса перенос протона осуществляется по различным цепочкам. Транспорт – двухстадийный:

1) перескок протона от одной молекулы к другой вследствие туннелирования или термической активации;

2) переориентация молекулы с разрывом водородных связей между этой молекулой и кристаллической решеткой. Первая стадия протекает гораздо медленнее, чем вторая, и именно она является лимитирующей в процессе переноса протона. Согласно механизму Гротгуса, для создания непрерывного транспорта протона требуется развитая «сетка водородных связей» [7].

Кроме двух основных механизмов переноса протона выделяют:

1. Перескок протона от одной молекулы или структурной группы к другой вдоль водородной связи из одного минимума двойной потенциальной ямы в другой. Этот механизм был предложен для высокотемпературных протонных проводников – транспорта H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в β-глиноземах [35, 36]. Этот же

механизм широко распространен в кислых солях, таких как КH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, который и определяет его сегнетоэлектрическую природу [37].

$$0\cdots \stackrel{\bigstar}{H} - 0 \stackrel{\bigstar}{\longleftrightarrow} 0 - \stackrel{\bigstar}{H} \cdots 0$$
(1.3)

2. Молекулярная реориентация или дипольная реориентация, при которой транспорт протона осуществляется от одной молекулы за счет её вибрации или поворота к другой. Такая модель переноса была изначально предложена для льда, однако также наблюдается и в кислых солях [8].



3. Туннелирование протона от одной молекулы воды к другой и т.п. Как известно, вероятность туннелирования повышается для более легких частиц, и для протона такой механизм вполне реален. Считается, что именно так переносится протон в большинстве биоактивных молекул [7].

Согласно [1], перескок может осуществляться по туннельному механизму для коротких водородных связей.

Однако до настоящего времени вопрос о механизме протонного транспорта во многих материалах остается дискуссионным. Кроме того, механизм переноса даже в одном соединении может изменяться под действием внешних сил, как это было показано для H<sub>3</sub>OUO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, в котором при увеличении давления экипажный механизм сменяется механизмом Гротгуса.

В статье [17] с помощью расчета коэффициентов диффузии H и O показано, что в зависимости от условий может преобладать один из механизмов – эстафетный или Гротгусовский, а могут и оба. Соотношение D<sub>H</sub>/D<sub>O</sub> – доказательство «эстафетного» механизма или межмолекулярного

переноса протона. Однако многие квантово-механические расчеты имеют большие погрешности и не всегда сходятся с экспериментом [1, 24].

На смену механизма транспорта может влиять степень ассоциации и температура. Так, степень ассоциации у имидазола несколько выше, чем у пиразола, это может указывать на то, что при низкой температуре процессы разрушения и образования водородной связи могут быть ограничивающими скорость (реориентация), тогда как при более высоких температурах ограничивающей скорость реакцией может быть межмолекулярный перенос протона (передача) [9].

# 1.1.5 Протонная проводимость в гидратах кислот, кислых солях, оксидах поливалентных элементов

Большинство низкотемпературных протонных проводников – это гидраты кислот и кислых солей [1].

Однако до сих пор нет единого мнения о механизме протонной проводимости этих соединений, комплекс проведенных исследований позволяет предположить [30, 33, 38]:

a) протонный перенос обусловлен примесными протонами, захваченными при синтезе;

б) мобильные протоны появляются в результате эффекта самодиссоциации воды на анионном остове. Возникающие при этом протоны должны иметь виртуальный характер, то есть могут существовать только в момент переноса между соседними позициями в гидратной матрице;

в) значительное количество протонов образуется в результате частичного разложения сложного аниона;

г) проводимость связана с OBP, в которых участвует «центральный» ион.

Большое значение на транспорт протонов в гидратированных неорганических соединениях оказывает структурная или адсорбированная вода, с участием которой формируется «сетка водородных связей». Чаще на молекулы воды «перемещается» протон от иона оксония по следующей схеме:

$$\overset{H}{\overset{+}_{H}} \overset{+}{O} - H + O \overset{H}{\overset{H}_{H}} \longleftrightarrow \overset{H}{\overset{H}_{H}} O + H - O \overset{+}{\overset{+}_{H}} \overset{H}{\overset{H}_{H}}$$
(1.5)

Однако, возможен и перенос протона с участием гидроксид-иона:

Протон в молекуле воды связан более прочно, чем в ионе гидроксония, поэтому подвижность иона гидроксила в два раза ниже по сравнению с ионом водорода, однако значительно выше подвижности других ионов в водных растворах, например, ионов щелочных металлов [24, 39]. Некоторые исследователи первый механизм называют катионным, второй, соответственно, – анионным [40].

Показано, что в гетерополикислотах проводимость зависит OT количества гидратной воды. Например, в H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O, чем меньше кристаллизационной воды, тем хуже организована сеть водородных связей, по которым «движется» протон, тем меньше проводимость. Однако решающим фактором является сильное взаимодействие концевых атомов кислорода гетерополианиона с протонами воды, обусловленное атомами металла переменной валентности (например, W). В результате такого взаимодействия происходит динамическая диссоциация молекул воды с образованием мобильного протона – заряженного дефекта сетки водородных связей (в виде H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> или OH<sup>-</sup>). Энергия активации этого первичного акта – 0,3эВ. Далее процесс переноса протона осуществляется путем эстафетной передачи возникшего возбуждения, например, вследствие согласованного туннелирования протонов. Деполяризация цепочки водородных связей, то есть возврат её в исходное «проводящее» состояние, происходит, возможно, за счет движения ориентационных дефектов.

Однако противоречит данной теории тот факт, что при высушивании геля H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·29H<sub>2</sub>O значение проводимости порядка 10<sup>-2</sup> Oм<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> сохраняется (при комнатной температуре).

Таким образом, на перенос протона большое влияние оказывает его «окружение», природа твердого электролита.

### 1.2 Особенности ионного транспорта в твердых электролитах

Протонная проводимость – частный случай ионной проводимости, когда носителем заряда выступает ядро атома водорода – протон [2]. А протонные проводники, соответственно, – отдельная группа суперионников. Теория ионного переноса возникла намного раньше (конец 19 века) теории протонного транспорта, поэтому многие из её «положений» составляют основу теории протонной проводимости.

#### 1.2.1 Особенности ионной проводимости

Для реализации в кристалле суперионной проводимости необходимо:

- наличие в структуре кристаллографически, а следовательно, и энергетически эквивалентных позиций с заселенностью меньше единицы, то есть наличие в элементарной ячейке кристалла пустых мест, по которым ион может перемещаться [2, 4];
- между «заселенными меньше единицы» позициями энергетические барьеры должны быть небольшими, чтобы ион мог их преодолеть [2, 4];
- в структуре должна быть сетка «каналов» для возможности перемещения ионов не только в одной или нескольких элементарных ячейках [2, 4];
- координационное число для подвижного иона должно быть как можно ниже [4, 41];
- размер подвижного иона должен быть достаточно мал [4, 41];
- большая ковалентность жесткой подрешетки[2, 4, 41];

• пониженная температура плавления и малое изменение энтропии при плавлении [41, 42].

К поиску новых твердых электролитов учитывая подходят, Известные перечисленные критерии. сверхпроводники имеют кристаллическую структуру высокой симметрии, поэтому многие критерии структурой кристаллической решетки связаны с типом И твёрдого В связи с ограничением по координационному числу электролита. подвижного ионов выбирают иона В качестве подвижных чаще одновалентные катионы, в качестве модельного рассмотрения процессов транспорта – протон. Движение протона осуществляется по дефектам структуры, поэтому введён термодинамический критерий [41, 42].

Кристаллические твердые электролиты по своей дефектной структуре, определяющей транспортные свойства, делят на классы [38]:

1) твердые электролиты с собственной разупорядоченностью (фториды и хлориды, кристаллизующиеся в структурном типе флюорита, галогениды щелочных металлов, CeO<sub>2</sub> и др.);

2) твердые электролиты с примесной разупорядоченностью (MO<sub>2</sub>–M'O<sub>1,5</sub> (где M – Zr, Ce; M' – Y, Sc); твёрдые растворы Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>P<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>12</sub> и др.);

3) твердые электролиты со структурной разупорядоченностью (α-AgI, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, CuI).

В особый класс выделяют аморфные твердые электролиты (стекла) [38].

К началу XXI века наметилась тенденция к модификации уже существующих твёрдых электролитов [1]. Большое внимание авторы уделяют исследованию соединений, кристаллизующихся в различных структурных типах кубической сингонии: перовскит ( $ATi_{0,95}M_{0,05}O_{3-\alpha}$  (A = Ca, Sr, Ba; M = Mg, Sc) и др.), флюорит (системы  $La_6WO_{12}$ — $La_{10}W_2O_{21}$ ;  $Zr_{1-x}Y_xO_2$ ,  $Ce_{1-x}R_xO_2$ , R = P33 и др.), пирохлор ( $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$  (M-In, Li),  $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-\delta}$ ,  $H_{2-2y}K_{2y}Sb_{2x}M_{2-2x}O_6 \cdot nH_2O$  (M = P, W)) [43-49].

#### 1.2.2 Транспортные характеристики ионных проводников

К основным транспортным характеристикам твердых электролитов относят ионную проводимость и коэффициенты диффузии.

К факторам, влияющим на транспортные характеристики твердых электролитов, можно отнести:

• концентрацию носителей тока

Перемещение ионов в твердых телах всегда осуществляется по дефектам. Существуют два основных механизма дефектообразования в ионных кристаллах, связанных с одновременным формированием анионных и катионных вакансий (модель Шоттки) и переносом иона из регулярного узла (в нем образуется вакансия) в неприсущее место, так называемое междоузлие (модель Френкеля) [1].

Концентрацию носителей заряда можно оценить в рамках простой теории, учитывающей образование одиночных дефектов и простейших парных комплексов [38]. В твердых электролитах на основе окислов чертырехвалентных металлов – Zr, Hf, Ce, Th, имеющих структуру типа флюорита, высокая электропроводность достигается добавлением окислов двух- и трехвалентных металлов – Ca, Sr, Sc, Y и редких земель. Их избыточных заряд компенсируется вакансиями в кислородной подрешетке. В окислах циркония и гафния добавки играют одновременно и другую важную роль – при достаточно больших концентрациях (несколько мольных) процентов и выше) они стабилизируют кубическую флюоритную структуру, которая в чистых окислах циркония и гафния устойчива лишь в области высоких температур. Согласно простой ассоциативной теории, концентрация свободных вакансий должна непрерывно расти с увеличением концентрации иновалентной примеси: при малых концентрациях – линейно, при больших, когда вакансии связаны в парные комплексы, – пропорционально  $\sqrt{[M]}$ , где М' – иновалентная примесь. Однако окисные электролиты с флюоритной

структурой обнаруживают максимум на изотермах электропроводностьсостав в области 5-20 мол.% добавки [38].

• энергию активации носителей заряда

В отношении энергии активации в настоящее время нет единых представлений, на основании которых можно было бы целенаправленно изменять энергию активации. На значения энергии активации влияют:

1) Геометрические (размерные) факторы. При больших размерах катионов энергии активации обусловлены высокие значения перекрыванием электронных оболочек катионов с анионами. Напротив, при малых значениях катиона энергия перекрывания незначительна, однако возрастает энергия В поляризации. результате траектория наименьшей энергии диффундирующего катиона расщепляется на две, которые не лежат по середине туннеля, а приближены к анионам. В точках наибольшего приближения катионы под действием поляризационных сил прилипают к анионам, что и приводит к резкому возрастанию энергии активации [38].

В RbNO<sub>3</sub> для перескока катиона из нормального узла кристаллической решётки в катионную вакансию ему нужно «протиснуться» через канал проводимости – узкое «окошко» между анионами, размер которого постоянно флуктуирует и зависит от взаимной ориентации анионов. При одновременной удачной ориентации четырёх соседних анионов размер канала проводимости возрастает до размера, достаточного для миграции катиона («окошко» открывается), и катион перескакивает в вакансию. Чем больше частота реориентации анионов, тем чаще будет открываться «окошко» И тем выше будет подвижность катионов И ионная проводимость [50].

2) Координационное число подвижных ионов. Величина координационного числа оказывает влияние на размеры ионов, а размеры ионов, в свою очередь, влияют на координационное число. Координационное число (КЧ) для подвижного иона должно быть как можно ниже [41]. Для ионных соединений самое распространенное координационное число – 6. С увеличением

координационного числа ионный радиус катиона увеличивается. В кристалле AgCl сравнительно небольшие по размеру ионы серебра с КЧ=6 переходят в межузельные положения и обуславливают чисто катионную проводимость кристаллов (дефекты по Френкелю) [51].

3) Прочность связи подвижных ионов. При прочих равных условиях подвижность ионов будет повышаться при ослаблении его связи с противоионом. Для электролитов состава  $M_xM_yO_x$  (M – подвижный катион) действует следующий принцип: для ослабления связи подвижного катиона с кислородом M-O следует усиливать связи в жесткой подрешетке M'-O, то есть делать жесткую подрешетку более ковалентной. Этого можно достичь путем введения в жесткую решетку более электроотрицательных катионов. Примером могут служить калийпроводящие твердые электролиты типа  $K_x(L_{M/2}Sn_{1-M/2})O_2$ , проводимость которых возрастает с ростом электроотрицательности катиона L в ряду Ca $\rightarrow$ Mg $\rightarrow$ Zn [51].

ОН-групп с разной прочностью Присутствие O-H связи В обусловлено гидратированных сложных оксидах ИХ различным кристаллографическим положением. Количественные соотношения различных ОН-групп определяются координационными предпочтениями катионов, формирующих каркас структуры, и местоположением вакансий кислорода в исходной структуре оксида. Наличие различных видов ОН-групп обуславливает их различие в термическом поведении: наиболее термоустойчивыми являются изолированные ОН-группы и менее близкорасположенные, вовлеченные в сильную водородную связь [30].

4) Поляризуемость ионов. Поляризуемость переносящих ток ионов обычно способствует их высокой подвижности, по всей видимости, вследствие облегчения диффузии через грани координационных полиэдров [52]. Например, при сравнении изоструктурных LiF и TlF, поляризуемому талию соответствует более высокая проводимость. Вместе с тем при синтезе твердых элетролитов, меняя или частично замещая неподвижные противоионы более поляризуемые, добиться на можно повышения

проводимости. Такой эффект получен, например, в литийпроводящих фосфатных стеклах при замене в них оксидных компонентов на сульфидные [53].

В ряде работ [53, 54] показано, что на энергетические характеристики твердых электролитов влияет изовалентное допирование, при котором изменяется степень ковалентности анионного каркаса и размер каналов при постоянном количестве носителей заряда.

В [53] показано, что для соединений Li<sub>4</sub>Si(Ge)O<sub>4</sub> изовалентное замещение, не меняя концентрации носителей тока, может через геометрический фактор влиять на ионную проводимость, а также на другие эксплуатационные характеристики твердых электролитов, такие как механическая прочность, устойчивость в контакте с металлическим литием и сплавами на его основе.

Авторы [53] заместили Ge<sup>4+</sup> на Ti<sup>4+</sup> (или на Zr<sup>4+</sup>) в Li<sub>4</sub>Si(Ge)O<sub>4</sub>, понизив степени ковалентности каркаса, так как титан и цирконий являются менее электроотрицательными атомами по сравнению с германием (значения электроотрицательности для Ti, Zr и Ge составляют соответственно 1,4; 1,3 и 1,7). В случае допирования титаном и цирконием авторы ожидали уменьшение подвижности носителей тока и увеличение энергии активации проводимости, а не уменьшение, как это имело место в действительности. В данном случае влияние на электрические свойства твердых растворов размерного фактора было определяющим по сравнению с влиянием прочности связи подвижных ионов Li<sup>+</sup> с жестким каркасом [53].

# 1.3 Протонные проводники, кристаллизующиеся в структурном типе пирохлора

В качестве объекта исследования в данной работе был выбран известный низкотемпературный протонный проводник H<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, 2<n<4, кристаллизующийся в структурном типе пирохлора. Во многих работах

[55-57] отмечается, что транспортные свойства ПСК обусловлены особенностями структуры.

#### 1.3.1 Структура типа пирохлора

В структуре типа пирохлора  $A_2B_2X_6X'$  выделяют трехмерный каркас октаэдрических групп  $BX_6$ , каждая из которых обобществляет свои вершины с шестью соседними группами, что дает состав  $BX_3$  (или  $B_2X_6$ ) (Рис. 1.5). Структура типа пирохлора относится к структурам, основанным на алмазной сетке [58]. Один из вариантов представления структуры предложен Сабраманианом М.А. с коллегами [58, 59]. При полном заселении атомами эта кубическая структура содержит 8 формульных единиц  $A_2B_2X_6X'$  в элементарной ячейке. Катионы А и В образуют гранецентрированную кубическую решетку и упорядочены в направлении (110) [60].



Рис. 1.5. Октаэдры  $BX_6$ , сгруппированные по тетраэдру вокруг точек алмазной сетки, образуют связанный по вершинам каркас  $BX_3$  ( $B_2X_6$ ) структуры пирохлора для соединений  $A_2B_2X_6X'$ ; атом A не изображен, седьмой атом X' не принадлежит октадрическому каркасу [58-60].

В структуре пирохлора существуют два различных положения атома X: 6 атомов X, окруженные двумя A- и двумя B - катионами, занимают позицию 48f, в то время как седьмой атом X', координированный четырьмя Aкатионами, занимает позицию 8b. При этом атомы X из позиции 48f сдвинуты в сторону B-катионов на величину x, определяемую как позиционный параметр [60]. Все атомы в элементарной ячейке пирохлора занимают соответствующие кристаллографические позиции в пространственной группе Fd3m (№ 227 (2), начало координат 16с, симметрия 3m: A – 16d, B – 16c, X – 48f, X' – 8b) [61].

В зависимости от величины единственного переменного параметра (параметр х для 48 атомов X (в позициях (х, 1/8, 1/8) и т. д.) структуру описывают двояко (Рис. 1.6):

1) x = 0,375; координация атомов A – кубическая, координация атомов B – очень сильно искаженная октаэдрическая (уплощенный вдоль оси 3-го порядка октаэдр). Формируется дефектная сверхструктура –  $A_2B_2X_6\square$  ( $\square$ — вакансия) на основе структуры флюорита. Этот каркас оказывается устойчивым без участия седьмого атома X' (как в KSbO<sub>3</sub>) и может быть построен из октаэдров, расположенных тетраэдрически вокруг точек алмазной сетки, или же из октаэдров, помещенных на всех связях этой сетки. В структурах некоторых оксидов восемь атомов кислорода находятся приблизительно на одинаковом расстоянии от A, образуя слегка искаженный куб [58, 62, 63]. С параметром x = 0,375 не известно ни одного соединения [62, 63].

2) x = 0,3125; координация A – очень сильно искаженная кубическая (гофрированный шестиугольник), координация B – правильная октаэдрическая. При таком описании каркас правильных октаэдров (каждый из них соединен вершинами с шестью другими октаэдрами), основанный на алмазной сетке, содержит большие пустоты, в которых размещаются атомы X' и 2 А. Последние, в свою очередь, образуют купритоподобную сетку A<sub>2</sub>X', которая встраивается в октаэдрический каркас.



Рис. 1.6. Координация атомов А в структуре пирохлора А<sub>2</sub>В<sub>2</sub>Х<sub>6</sub>Х'.

Структуру  $Ag_2Sb_2O_7$  можно описать как каркас типа  $Sb_2O_6$ , сплетенный с купритоподобным каркасом состава  $Ag_2O$ , имеющим то же строение, что и одна из двух взаимопроникающих сеток в  $Cu_2O$ . Среди структур неорганических соединений структура  $Cu_2O$  уникальна тем, что состоит из двух одинаковых взаимопроникающих каркасов, не связанных между собой связями Cu-O [58, 62, 63].

Ионы  $Ag^+$  имеют в качестве ближайших соседей два атома кислорода из каркаса  $Ag_2O$  и на гораздо большем расстоянии шесть атомов кислорода из каркаса  $Sb_2O_6$ . Вследствие жесткости октаэдрического каркаса состава  $B_2X_6$  эта структура может сохраняться при удалении некоторых атомов. Существует заметное различие между шестью расстояниями A-O и двумя другими расстояниями A-O. Поэтому структуру иногда описывают в виде двух взаимопроникающих каркасов —  $A_2O$  и октаэдрического  $B_2O_6$ , слабо взаимодействующих друг с другом. Подрешетка  $B_2O_6$  образована октаэдрами [ $BO_6$ ], соединенными по вершине угла, подрешетка  $A_2O'$  имеет структуру антикристоболита и состоит из тетраэдров [ $O'A_4$ ] [60]. При описании  $Ag_2Sb_2O_7$  атомы серебра образуют с атомами кислорода две линейные связи Ag-O по 2,26Å в трехмерном каркасе того же типа, что и одна из двух эквивалентных трехмерных сеток в  $Cu_2O$ . Остальные шесть атомов кислорода находятся на расстоянии 2,61 Å.

В [64] было показано, что характеристики полиэдра  $BO_6$  являются наиболее важными в определении, будет ли образовываться структура пирохлора. Предельных значений позиционный параметр х в структуре пирохлора не достигает. Область формирования пирохлора лежит в пределах значения x = 0,309÷0,355 [59, 60].

С целью выяснения степени индивидуального влияния A (условно кубического) и B (условно октаэдрического) катионов на параметр ячейки для большого числа пирохлоров выполнен регрессионный анализ зависимости x(A) с использованием ионных радиусов по Шеннону [65]. Было показано, что влияние величины радиусов A и B практически равнозначно.

Соединения этого структурного типа отличаются элементным разнообразием, что приводит к многообразию их свойств – магнитных [60], фотокаталитических [44, 66], диэлектрических [67]. Установлено, что степень упорядочения в структуре пирохлора зависит от химического состава [58]. В общем случае структура пирохлора предпочтительна, когда соотношение радиусов  $r_A/r_B$  больше, чем 1,46. При соотношении  $r_A/r_B$  ниже 1,46 вероятнее структура дефектного флюорита [60]. Понижение симметрии в пирохлорных структурах связывают с изменениями в А-подрешетке [58].

Для описания свойств систем, в которых атомы смещены из высокосимметричной А-позиции, вводят 96g(96h) позиции. Так, в [68] было показано, что из-за наличия неподеленной пары электронов ион  $\mathrm{Bi}^{+3}$  смещается из высокосимметричной позиции 16d, занимаемой катионом А в «идеальной» решетке пирохлора, перпендикулярно тройной оси в одну из шести низкосимметричных позиций 96g(96h). При этом происходит смещение О' и возникновение вакансий в анионных и катионных позициях. Подобное искажение структуры называется «displacive disorder». При этом ион O' из высокосимметричной позиции 8b смещается вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  в одну из четырех низкосимметричных позиций 32e [60].

В [69] описана структура Cs<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, которая кристаллизуется в структурном типе дефектного пирохлора. При формировании структуры часть вольфрам-кислородных октаэдров заменяется ионами Cs<sup>+</sup>. При отсутствии вакансий в замещающем положении состав кристалла строго стехиометрический, но с дробным числом атомов в элементарной ячейке.

С увеличением давления смещение положения кислорода (х, 1/8, 1/8) практически не наблюдается. Таким образом, расчеты влияния давления до 35 ГПа, проведенные для Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, предсказывают, что структура пирохлора остается устойчивой [70].

Полисурьмяная кислота  $H_2Sb_2O_6\cdot nH_2O$  кристаллизуется в рамках структуры типа пирохлора, при этом на месте катионов А находятся  $H^+$  и  $H_3O^+$ , а в качестве В выступает Sb<sup>+5</sup> (Рис. 1.7, а).



**Рис. 1.7.** Структуры ПСК H<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O с вакантными 8bпозициями (а); антимонат-вольфрамата калия KSbWO<sub>6</sub> с вакантными 16dпозициями (б).

При распределении атомов ПСК по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора вакантными остаются 8b-позиции. В результате этого формируется ажурный каркас дефектной структуры, состоящий из [Sb<sup>+5</sup>O<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-октаэдров, соединенных вершинами, и имеющий каналы с гексагональными полостями, в которых расположены ионы H<sup>+</sup> и H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (Puc. 1.7, a) [55].

Высокая подвижность протонов, наличие развитой сетки водородных связей в структуре делает эти вещества перспективными компонентами для мембран топливных элементов [71-74]. Нахождение в А-позициях ионов s- и р-уровней, таких как H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, дает возможность описать структуру с помощью четырех позиций – 16d, 16c, 48f, 8b [58]. При этом во взаимосвязанных каналах с большими полостями (8 на элементарную ячейку) может находиться только одна молекула H<sub>2</sub>O или ион H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> [58].

1.3.2 Особенности транспорта ионов в пирохлорных структурах

• Влияние гетеровалентного допирования, ковалентности связи В-О и размера каналов проводимости (геометрического фактора)

В соединениях  $Ln_2M_2O_{7-\delta}$  (Ln = Sm-Lu; M = Ti, Zr, Hf), кристаллизующихся в структуре типа пирохлора, проводимость связана с появлением «антиструктурных» дефектов при повышенных температурах

35

(>700°С). При этом 4х-валетный ион (М) занимает 16d позиции, в которых находятся 3х-валентные ионы Ln [75].

ковалентности связи M-O Увеличение затрудняет образование «антиструктурных» дефектов, что приводит к уменьшению значений ионной соединений  $Sm_2(Zr_{1.9}Sm_{0.1})O_{6.95}$ проводимости на порядок имеет 2,3.10-3 См/см при 780 проводимость °C, a  $Sm_2(Hf_{1.9}Sm_{0.1})O_{6.95}$  – 1,5·10<sup>-4</sup> См/см при 780 °С. В случае аналогичных твердых растворов европия значения ионной проводимости цирконатов и гафнатов и гадолиния близки [75].

Причина этих различий заключается в совокупности влияния двух факторов: 1) значительное возрастание ковалентности связи Hf-O по сравнению с Zr-O; 2) возрастание роли геометрического фактора - различие в ионных радиусах Sm<sup>3+</sup> и Hf<sup>4+</sup> [75].

Образование антиструктурных дефектов в катионной подрешетке титанатов тяжелых редкоземельных элементов Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7-8</sub> (Ln=Yb, Lu) приводит к тому, что в гексагональной пустоте структуры пирохлора оказывается Ti<sup>4+</sup> в нетипичном для него окружении с координационным числом KY = 8. При этом Ti<sup>4+</sup> сдвигается из центральной позиции так, чтобы сохранить в ближайшем окружении 6 соседних ионов (типичное КЧ(Тi<sup>4+</sup>) =6), в результате чего размер канала проводимости увеличивается. Похожую так называемых «смещенно-перемещенных» ситуацию наблюдали в титанатах со структурой пирохлора. Можно предположить, что в титанатах  $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= редкоземельных элементов Yb, Lu) тяжелых с преимущественно ковалентным характером связи ионов кислорода и металла IVa подгруппы, в которых легко образуются антиструктурные пары, параметры ионного переноса определяются, в основном, соотношением размеров подвижного иона кислорода и каналов проводимости [75].

Следовательно, даже очень малая доля ковалентности связи должна внести существенные коррективы в распределение общей поляризуемости кристалла между катионом и анионом [76].
• Введение поляризующего катиона в 16d позиции

Введение сильно поляризующего катиона Me<sup>+</sup> вызывает поляризацию атомного остова. При этом смещение электронных плотностей на анионные вакансии приводит к экранированию катионов Me<sup>+</sup> друг от друга [77].

• Влияние размера катиона, находящегося в 16d позициях

В пирохлорах составов  $A_2Sn_2O_7$  и  $A_2Ti_2O_7$  было показано, что чем меньше размер иона  $A^{3+}$ , тем больше искажается октаэдр  $BO_6$ . При этом фиксировалось уменьшение параметра кристаллической решетки и значения позиционного параметра х основного атома кислорода X ( $A_2B_2X_6X'$ ) [78].

• Влияние критерия толерантности

Коэффициент толерантности является хорошим критерием для понимания структурных переходов в Ln<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>ScMO <sub>7-δ</sub> (Ln = La, Sm, Ho, Yb; M = Nb, Ta; x = 0, 0,05, 0,1). Уменьшение ионного радиуса Ln в Ln<sub>2</sub>ScNb(Ta)O<sub>7</sub> приводит к морфотропному переходу от пирохлора к флюоритоподобной структуре. Допирование ионами Ca<sup>2+</sup> приводит к переходу пирохлора в флюорит в Ln<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>ScMO<sub>7-δ</sub> (Ln = La, Sm) и к переходу флюорита в пирохлор в Ho<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>ScNbO<sub>7-δ</sub>. Наибольший вклад в протонную проводимость наблюдался для Ln<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>ScNb(Ta)O <sub>7-δ</sub> (Ln = La, Sm; x = 0, 0,05, 0,1). Протонная проводимость пирохлоров Sm<sub>1,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>ScTaO<sub>6,95</sub> сохраняется до 800 и 850 °C, соответственно [79].

#### 1.3.3 Протонная проводимость сурьмяных кислот

Соединения на основе сложных оксидов сурьмы являются хорошими ионными проводниками [80]. Полисурьмяные кислоты способны работать при температурах близких к комнатным, что является преимуществом и даже уникальным свойством ПСК. Согласно [81], проводимость ПСК максимальна при температурах 20-40 °C и 100 % влажности.

Электропроводность кристаллической и аморфной полисурьмяной кислоты Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O исследовалась как на постоянном, так и на переменном токе. Показано, что её электропроводность существенно зависит от

влажности среды и количества n молекул воды в составе соединения [81, 82]. Наибольшую электропроводность имеет аморфная сурьмяная кислота с n = 5,43, у которой при комнатной температуре σ = 7,5·10<sup>-1</sup> См/м [82].

В работе [81] были исследованы свойства сурьмяных кислот, кристаллизующихся в различных структурных типах – кубической состава Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3,1H<sub>2</sub>O и моноклинной состава Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·1,3H<sub>2</sub>O. Моноклинная сурьмяная кислота состава Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·1,3H<sub>2</sub>O, полученная путем выдерживания LiSbO<sub>3</sub> в азотной кислоте (конц.), обладала меньшими значениями проводимости по сравнению с кубической, что авторы [83] связывают с различным состоянием гидроксильных групп и молекул воды в сурьмяных кислотах. Исследование дейтерий-замещенных форм показало, что большинство ОН-групп (или Н) в кубической ПСК может легко диффундировать при комнатной температуре, в то время как некоторые из ОН-групп (или Н) в моноклинной ПСК не так подвижны при комнатной температуре. Проводимость обеих кислот уменьшается с уменьшением относительной влажности. Проводимость кубической ПСК в меньшей мере зависит от количества сорбированной воды по сравнению с моноклинной ПСК. Проанализировав температурные зависимости, авторы [81] пришли к выводу, что кубическая ПСК имеет поровые каналы, в которые могут проникать молекулы воды, чего не содержит моноклинная ПСК.

Авторы [84] охарактеризовали моноклинную форму с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Они обнаружили, измеряя Н ЯМР спектры, что существуют два вида протонов: мобильные протоны и протоны с ограниченным движением.

В работах [82, 85] высокие значения проводимости ПСК связывают с наличием анионного каркаса кислоты, который имеет цеолитоподобную структуру с диаметром полостей (2,6 - 3,0)·10<sup>-4</sup> мкм. В каналах расположены молекулы воды, способные протонизировать подвижные ионы водорода групп SbOH. Показано, что ПСК имеет высокую протонную проводимость

38

благодаря высокой константе ее электролитической диссоциации и эстафетному переносу протона [82, 85].

Однако в работе [81] была определена энергия активации кристаллической ПСК, которая при температурах 296-353 К составила 4,0 ккал/моль. Это значение соответствует энергия активации проводимости по механизму Гротгуса [81, 86].

В работах [56, 87, 88] предложен механизм транспорта протонов ПСК, кристаллизующейся в структурном типе пирохлора, путем перемещения  $H_3O^+$  и  $H_2O$  (механизм Гротусса). Показано, что на протонную проводимость влияет сила водородной связи между атомами кислорода (Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>) каркаса [89].

Для ПСК, кристаллизующейся в структурном типе пирохлора, методом порошковой дифракции нейтронов были идентифицированы три различных положения протона: 1) близких к каркасу  $[Sb_2O_6]^{2-}$  в гидроксильных группах (Sb-OH); 2) в молекулах воды, связанных водородной связью с OH-группами; 3) в ионах  $H_3O^+$ , связанных с атомами кислорода.

Равновесие (1.7) обеспечивает механизм внутрирезонаторного химического обмена и протонной проводимости. Между О – в каркасе и О, входящими в молекулы воды, фиксируются различные расстояния [56].

$$Sb-OH + H_2O \rightleftharpoons Sb-O^- + H_3O^+.$$
 (1.7)

Сурьмяные кислоты относят к протонным проводникам, в которых протонная проводимость обеспечивается за счёт собственной термической разупорядоченности. Так, в [90] были исследованы Н и D-формы аморфной, кубической и моноклинной сурьмяных кислот методом спектроскопии термодесорбции (TDS). Зависимости имели одинаковый вид десорбции воды при двух температурах 140-160 и 210-230 °C. Удаление воды из каналов кубической структуры на 1ой стадии происходило при 140-160 °C. Данная вода обуславливала высокую подвижность протонов. Из-за отсутствия каналов в моноклинной ПСК на кривых ДТА фиксировался небольшой пик при данной температуре и значительное снижение проводимости с

уменьшением давления водяного пара [90]. Второй пик при 210-230 °С свидетельствовал о том, что молекулы воды более прочно связаны с решеткой или расположены в местах, менее доступных снаружи. Авторы [90] указывают на ЧТО молекулы воды, удаляющиеся при разных TO, участвуют температурах, В транспорте протонов И отражают протонпроводящие свойства материалов.

Для повышения протонпроводящих характеристик в таких материалах необходимо создать ориентационные и ионные дефекты водородных связей, так как перемещение ионов в твёрдых телах всегда осуществляется по дефектам [1]. Такие дефекты могут появиться в допированных структурах. Изменив энергию связи протонсодержащих группировок с октаэдрами, формирующими остов структуры, можно создать неэквивалентные протонсодержащие группировки, ослабить одни и усилить другие H-связи в системе [1, 91].

Таким образом, повышения протонной проводимости ПСК можно достичь путём создания на её основе твёрдых растворов замещения.

1.3.4 Синтез и свойства твёрдых растворов замещения на основе ПСК

Условия образования твёрдых растворов замещения:

- ионы, замещающие друг друга, должны обладать одинаковым зарядом (при несоблюдении этого правила образуются вакансии или междоузельные ионы);
- значения радиусов внедряемых ионов должны быть близкими (согласно многим исследованиям, разница не больше 15%) [92].

Эти требования выделены на основе большого числа экспериментальных данных. Для конкретной системы обычно невозможно с уверенностью предсказать, будет ли вообще образовываться твёрдый раствор и каковы его границы [86]. Равновесные твёрдые растворы являются изоморфными, когда микрокомпонент распределён по всему объёму кристаллического осадка и входит в кристаллическую решётку макрокомпонента [60, 79, 93].

Твёрдые растворы могут быть получены различными способами в зависимости от природы матрицы соединения и замещающих ионов: керамическим методом, золь-гель методом, методом соосаждения и др. Методами «мягкой химии» часто удается получить твёрдые растворы в гораздо более широких интервалах составов, чем те, которые соответствуют фазовой диаграмме [92].

На основе ПСК получен ряд твердых растворов. В литературе большое внимание уделено исследованию свойств ПСК, допированной ионами фосфора [48, 94]. При увеличении соотношения  $\eta = \text{Sb/P}$  изменяется тип кристаллической структуры соединения. При  $\eta = 1,3$  структура слоистая, при  $\eta > 5$  образуется каркасная структура типа пирохлора [48]. Расположение фосфора в этом типе структуры до конца остаётся неизученным [48, 94].

Исследованию протонной проводимости соединений со структурой типа пирохлора состава  $H_{2x}Sb_{2x}W_{2-2x}O_6 \cdot nH_2O$  посвящена работа [95]. В ней показано, что замена сурьмы вольфрамом существенно уменьшает протонную электропроводность, она становится равной  $10^{-5}$  См/м.

В литературе также описаны свойства полисурьмяной кислоты, допированной ионами вольфрама (VI) и калия. В фазе состава KSbWO<sub>6</sub> частичное замещение Sb<sup>+5</sup> на W<sup>+6</sup> привело к заполнению ионами калия 8bпозиций [49]. При этом 16d-позиции в структуре типа пирохлора остались полностью вакантными (Рис. 1.6, б). Однако в силу большого ионного радиуса диффузия ионов калия по каналам (16d-позициям) была затруднена, о чём свидетельствовали большие значения энергии активации проводимости [49].

При гетеровалентном допировании ПСК ионами вольфрама наблюдали следующее: стабилизация структуры типа пирохлора происходит благодаря поляризационным эффектам, связанным с особенностями строения

электронных оболочек сурьмы и кислорода [96]. Наличие у атомов вольфрама d-электронов на внешней оболочке позволяет им образовывать с кислородом π-связи, что снимает поляризационные эффекты и способствует образованию структур, в которых октаэдры имеют только общие вершины. Вольфраму выгоднее располагаться в позициях с наибольшим расстоянием от атомов кислорода М-О-М. В гексагональной структуре KSbO<sub>3</sub> угол связи Sb-O-Sb равен 99°, а в кубической – 97,5°. Кристаллизоваться в более выгодную структуру типа ильменита или кубического KSbO<sub>3</sub> ей мешает потенциальный барьер, связанный с электростатическим отталкиванием ионов сурьмы, который не позволяет им сблизиться с атомами кислорода настолько, чтобы проявились поляризационные эффекты. При повышении происходит температуры преодолевает этот барьер система И перекристаллизация в более плотную структуру из октаэдров с общими рёбрами [97, 98].

Электропроводность аммониевой формы сурьмяной кислоты  $H(NH_3)nSbO_3$  исследовалась в [99]. Её электропроводность составляет  $10^{-3} - 10^{-4}$  См/м, но имеет более сложную зависимость от температуры.

Поведение проводимости  $H_{1-3x}Bi_xSbO_3 \cdot nH_2O$  (n = 0,5) для x = 0 и 0,081 качественно интерпретировали с точки зрения структурного изменения в зависимости от легирования висмутом [100]. Расстояние O (48f каркас)-O (32e в полости) для x = 0,081 составляет 2,65 Å – слегка вытянуто по сравнению с 2,60 Å для x = 0, что означает, что сила водородной связи между атомами O из Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>-каркаса и H<sub>2</sub>O или H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ослаблена для образца, в котором x = 0,081. Такое расширение делает молекулярное вращение протонов более легким и, таким образом, уменьшает энергию активации и увеличивает величину протонной проводимости [55]. Такой же эффект наблюдали авторы [57] для иттрий-замещенных образцов H<sub>1-3x</sub>Y<sub>x</sub>SbO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (0≤Y≤0,22, n = 0,5).

В работе [87] были исследованы возможные варианты расположения атомов допанта (ниобия) в структуре пирохлора соединения

 $HSb_{1-x}Nb_xO_3 \cdot nH_2O$  (x = 0,078 и 0,09, n = 0,5). За исключением 16с-позиций атомы Nb могут располагаться в междоузлиях – 16d или 8b позициях. Однако было установлено, что иное расположение, кроме как в 16с-позициях, приводит к ухудшению сходимости при уточнении рентгенограмм по методу Ритвельда. Хорошие показатели надежности были получены для обоих составов: x = 0,078 и 0,09.

Также в [87] анализируются расстояния между кислородами каркаса (48f позиции) и кислородом О, находящемся в 32e-позициях (ион оксония). Так, для чистого и Nb-замещенного материала (x = 0,09) расстояния составили 2,60 Å и 2,70 Å, соответственно. Такое удлинение также ослабляет водородную связь и делает молекулярное вращение протонов легче. Следовательно, снижается энергия активации и повышается протонная проводимость Nb-замещенного образца. Однако авторы [87] отмечают, что нет существенной разницы между ионными радиусами Sb<sup>5+</sup> и Nb<sup>5+</sup>, поэтому не ясно, почему такое удлинение происходит за счет введения Nb<sup>5+</sup> [87].

В работе [101] было указано на сложность стабилизации ванадатов в структурном типе пирохлора, хотя, согласно фактору толерантности и диаграммам существования пирохлоров различных элементов, ванадаты занимают большую область [102]. При высоких давлениях были получены твердые растворы типов MnCdV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Mn<sub>2</sub>V<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>7</sub> в структурном типе пирохлора [101]. Однако при синтезе Mn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при атмосферном давлении формируются кристаллы, кристаллизующиеся в моноклинной сингонии, – структурный тип тортвеитита. Структура содержит дискретные [V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-группы, расположеные в слоях, которые следуют друг за другом вдоль оси с и «перемешиваются» со слоями атомов Mn, упаковаными вдоль столбцов вдоль оси а. Авторы [103] синтезировали Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при высоком давлении в искаженном типе пирохлора из соответствующей фазы тортвеитита. Известен в пирохлорной фазе Hg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, который был синтезирован из HgO и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> под высоким давлением [104].

В [101]  $Mn_2V_2O_7$  был синтезирован при 1100 °С под давлением 70 Кбар в запечатанном платиновом тигле. Рентгеновская дифракционная картина  $Mn_2V_2O_7$  была проиндексирована как гранецентрированная кубическая ячейка (пр.гр. Fd3m) с параметром ячейки а = 9,858 Å. Чистая фаза была получена быстрым охлаждением образца от температуры реакции до комнатной температуры.

В литературе приводится описание синтеза антимоната ванадия методом соосаждения. Однако был получен аморфный образец состава  $Sb_6V_8O_{35}$ ·9.35H<sub>2</sub>O, который кристаллизовался при прокалке (50, 200, 400 и 600°C). Структурный тип кристаллов исследователями не был определён [105].

Таким образом, введение допанта оказывает влияние на размеры октаэдров и изменяет силу и длину связей В-О в октаэдрах, поэтому большое значение имеет природа допанта. Преимуществом изовалентного допирования является сохранение заряда каркаса [ВО<sub>3</sub>]<sup>-</sup> и постоянное количество подвижных протонов.

## 1.3.5 Изовалентное допирование ПСК ионами ванадия в рамках структуры типа пирохлора

• Электронное строение ионов  $Sb^{+5}$  и  $V^{+5}$ 

Внешняя оболочка иона Sb<sup>+5</sup> имеет состав - [Kr]4d<sup>10</sup>. Большое число электронов во внешней оболочке способствует сравнительно лёгкой деформируемости. Жесткость электронной оболочки Sb<sup>+5</sup> меньше, чем у иона V<sup>+5</sup>. В таких комплексах преобладает ковалентная связь.

фторид-ионами большой При взаимодействии с образуется октаэдрический анион [SbF<sub>6</sub>], являющийся очень слабым нуклеофилом и «свободным», слабым основанием. Став очень протон обусловливает сверхкислотность системы. Фторсурьмяная кислота В  $2 \cdot 10^{19}$  раз сильнее 100%-ой серной кислоты [106].

Ион  $V^{+5}$  имеет электронную конфигурацию типа инертного газа [Ar]. Такие ионы образуют комплексы со значительной долей ионной связи, для них характерны малая поляризуемость и малая деформация внешних электронных оболочек при взаимодействии с различными лигандами. Такие ионы рассматривают как жёсткие шарики с положительным зарядом в центре, взаимодействующие с лигандами в результате электростатического приближения, силу которого определяют по закону Кулона. Образуемые комплексы тем прочнее, чем больше заряд иона и меньше радиус.

На устойчивость  $[BO_3]^-$  большое влияние оказывает радиус центрального иона [58]. Ионы сурьмы и ванадия имеют близкие радиусы:  $r(V^{+5}) = 0,60$ нм;  $r(Sb^{+5}) = 0,74$ нм [107].

• Соосаждение ионов Sb<sup>+5</sup> и V<sup>+5</sup> в солянокислых растворах

Одним из известных методов синтеза ПСК является – метод соосаждения из солянокислых растворов [108].

В солянокислых растворах повышение кислотности раствора влияет только на изменение ионной силы раствора и почти не влияет на процесс комплексообразования, так как соляная кислота в растворе практически полностью диссоциирует:

$$\mathrm{HCl} \leftrightarrow \mathrm{H}^{+} + \mathrm{Cl}^{-} \tag{1.8}$$

Понижение кислотности (повышение pH раствора) приведёт к гидролизу комплексных ионов. Уравнение гидролиза:

$$MCl + nH_2O = M(OH)_n + Cl^{n-} + nH^+$$
(1.9)

Константа гидролиза:

$$K_{z} = \frac{[H^{+}]^{n}[Cl^{n-}]}{[MCl]}$$
(1.10)

Если числитель и знаменатель умножить и разделить на концентрацию гидроксильных ионов в степени n, получим:

$$K_{2} = \frac{I^{n}(H_{2}O)}{\Pi P_{M(OH)n}\,\beta'} \tag{1.11}$$

где I<sup>n</sup>(H<sub>2</sub>O) – ионное произведение воды, ПР<sub>M(OH)n</sub> – произведение растворимости осадка, β – константа устойчивости комплекса:

$$\beta = \frac{[MCl]}{[M^{n+}][Cl^{n-}]}$$
(1.12)

Чем выше устойчивость хлоридного комплекса, тем в меньшей степени идёт гидролиз гидратированных ионов. Гидролиз будет протекать тем интенсивнее, чем меньше произведения растворимости (активности) осадка.

Растворимость  $Sb_2O_5 - 0,3\Gamma/100$  мл воды; а  $NaVO_3 - 30\Gamma/100$ мл воды [109]. Произведение растворимости оксида сурьмы меньше, следовательно, будет выпадать В оксид сурьмы раньше осадок. Следовательно, сурьмы (+5) будем оксид рассматривать как макрокомпонент, а ванадат-ионы – как микрокомпонент.

Для гидроксосоединений соединений сурьмы характерна удивительная избирательная способность к определённым группам катионов и анионов в зависимости от кислотности среды, устойчивость в агрессивных средах и высокая термическая стабильность. В ряде работ по физико-химическому изучению растворов кислот и солей Sb<sup>+5</sup> указывается, что в сильно разбавленных (0,02н) растворах устойчив однозарядный мономерный гидроксианион [Sb(OH)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. В [110] из измерений коэффициентов диффузии установили, что при подкислении водного раствора мономолекулярного антимоната калия происходит его конденсация до три- и тетраантимонатов. Кислые триантимонаты калия и натрия были получены авторами в твёрдом состоянии. Измерение константы диссоциации одного из трёх водородных ионов K<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> дало величину 5,3·10<sup>-4</sup> (третья ступень диссоциации H<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>). Следовательно, трисурьмяная кислота H<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> является сильной. Конденсированные антимонаты представляют собой кислые смесь полимергомологов с различными по длине цепочками из соединённых преимущественно вершинами октаэдров SbO<sub>6</sub> [110].

Для ванадия (+5) не характерно образование в растворе ионов типа [V(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>5+</sup>, а химия водных растворов при pH, близких к нейтральным, осложнена процессами поликонденсации, приводящими к образованию изополи- и гетерополианионов. Особенно богата химия водных растворов ванадатов (+5), в которых существуют сложные равновесия между различными катионными, нейтральными и анионными формами, построенными из кислородных тетраэдров VO<sub>4</sub> и октаэдров VO<sub>6</sub> [110, 111].

Выяснению форм состояния ванадия в водных растворах посвящены многочисленные исследования, однако до сих пор этот вопрос далек от полного разрешения. Многообразие ионных форм ванадия в растворах приводит к образованию большого числа соединений с различным соотношением металлов и ванадия, а также комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами [111-114].

В общем виде условия гидролитического осаждения ванадия сводятся к следующему [115, 116]:

1. Осаждение ванадия возможно из различных по концентрации ванадия растворов с использованием любой минеральной кислоты;

2. Необходимая кислотность раствора определяется концентрацией ванадия в растворе, например, оптимальные условия выделения ванадия из растворов, содержащих 20 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, лежат в пределах 0,05—0,14 H<sup>1</sup>, при 5 г/л — 0,005—0,07 H<sup>1</sup> и при 2 г/л — 0,02—0,03 H<sup>1</sup> (где H<sup>1</sup> = H<sup>+</sup>/VO<sub>3</sub><sup>-</sup> — степень подкисления растворов — отношение количества грамм-эквивалентов кислоты, добавленных на грамм-ион метаванадата);

3. Вне пределов оптимальной кислотности растворов ванадий выпадает не полностью;

4. С ростом температуры скорость выпадения ванадия увеличивается.

Авторы [115, 116] рассматривают процесс осаждения как результат образования плохо растворимой ванадиевой кислоты и указывают на величину pH раствора как на основной фактор, определяющий выпадение ванадиевой кислоты в осадок. Растворы ванадия, имеющие величину pH не более 1,2, обладают буферными свойствами и при осаждении ванадия pH таких растворов не меняется. Если же pH растворов больше указанной величины, то для поддержания постоянства значения pH во время осаждения требуется добавлять кислоту. Составить цельную картину гидролиза ванадия

47

на основе литературных данных чрезвычайно трудно, так как большинство исследований касалось состава лишь отдельных ионов и выполнено в самых различных условиях в отношении ионной силы растворов, природы «нейтральных» ионов, общей концентрации ванадия [115, 116].

• Энергия связи между различными атомами в ПСК, допированных ионами ванадия

Рассмотрим взаимодействие Sb-O и V-O. Полярную связь между атомами можно представить как A-B, где A-Sb, V; B-O. A – акцептор электронной пары, B – донор. Тогда энергия связи будет зависеть от энергии отталкивания в положительно заряженном остове A, энергии притяжения между A и двумя электронами, а также энергии отталкивания между валентными электронами. Для образования связи должен быть выигрыш энергии, который по Полингу равен:

$$\Delta_{AB} = W_{A-B} - (W_A + W_B) = \text{const} \cdot (\chi_A - \chi_B), \qquad (1.13)$$

где  $W_{A-B}$  - полная энергия молекулы AB;  $W_A$ ,  $W_B$  - полная энергия изолированных атомов;  $\chi_A$ ,  $\chi_B$  – электроотрицательности атомов; const = 1 (если  $\Delta E$  в электрон-вольтах); const = 23,06 (если  $\Delta E$  в килокалориях).

Допирование ПСК ионами ванадия энергетически более выгодно (больший выигрыш энергии). Увеличение разности электроотрицательностей при введении ванадия свидетельствует о повышении степени ионности связи, что приводит к повышению устойчивости системы, так как при образовании ионных структур всегда имеет место понижение энергии [117] (Табл. 1.1).

**Таблица 1.1.** Электроотрицательности, координационные числа и выигрыш энергии при образовании связи в B-O (Sb, V).

	χ	χа-в	КЧ	$\Delta_{AB}$ , ккал	
0	3,5	-	-	-	
Sb	1,9	-	-	-	
V	1,6	-	-	-	
Sb-O	-	1,6	6	36,9	
V-O	-	1,9	6	43,8	

Атом сурьмы более электроотрицательный ( $\chi = 1,9$ ) по сравнению с атомом ванадия (Рис. 1.8), следовательно, связь Sb-O менее направлена, что приводит к уменьшению эффективного заряда ( $\delta$ ) на ионе кислорода и уменьшению степени ковалентности связи O-H [118]. Следовательно, ион [VO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> обладает большими протоноакцепторными свойствами по сравнению с [SbO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

При рассмотрении переноса протона Sb-O-H…O-V- протон перемещается от кислорода, связанного с ионом сурьмы, к кислороду, связанному с ионом ванадия. Из-за электронного строения иона ванадия, связь с O-V более ионная по сравнению со связью O-Sb, на кислороде больший по модулю отрицательный заряд, поэтому протон должен образовывать большую по силе связь с ионом кислорода V-O-H.



Рис. 1.8. Схема взаимодействия протонов с октаэдрами  $[SbO_3]^-$  и  $[VO_3]^-$ :  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – частичный отрицательный заряд на кислороде октаэдров  $[SbO_3]^-$  и  $[VO_3]^-$ , соответственно; 1,6;1,9 и 3,5 – электроотрицательность атомов ванадия, сурьмы и кислорода, соответственно.

Таким образом, введение небольшого количества изовалентного иона  $V^{+5}$  в структуру ПСК должно привести к изменению энергии связи между протонами, расположенными в гексагональных каналах, и ионами кислорода  $[BO_3]^-$  октаэдров, что должно повлиять на транспорт протонов между электроотрицательными атомами.

#### 1.4. Заключение по литературному обзору

1. На значения протонной проводимости в твердых электролитах влияет «комплекс факторов»: дефектность структуры, наличие водородной сетки, развитая поверхность кристаллитов. Поэтому в литературе транспорт протонов описывают с учетом влияния кооперативных процессов. Среди большое известных сверхпроводников число соединений, кристаллизующихся в структурных типах высокой симметрии (перовскит, флюорит, пирохлор и др.). К таким соединениям относится ПСК состава  $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ , 2<n<4, кристаллизующаяся в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. Fd3m). Исследованию механизма протонной проводимости в ПСК посвящен ряд работ. Показано, что на транспорт протонов большое влияние оказывают структурные особенности – дефектность и наличие гексагональных каналов, которых расположены протонсодержащие В группировки.

2. Увеличения протонной проводимости в ПСК можно достичь путем введения изовалентной добавки – ионов V<sup>+5</sup>. Формирующиеся связи в октаэдре будут отличными от октаэдров  $[SbO_3]^-$  в ПСК. Из-за электронного строения иона ванадия связь O-V менее поляризуема (менее ковалентна) по сравнению со связью O-Sb, поэтому протон должен образовывать большую по силе связь с ионом кислорода …O-V-.

3. Методами «мягкой химии» часто удается получить твёрдые растворы в гораздо более широких интервалах составов, поэтому для синтеза был выбран метод соосаждения. Химия водных растворов поливалентных элементов усложняется из-за существования в растворах многочисленных ионов и полиионов. На основании значений растворимости оксида сурьмы и ванадата натрия предполагаем: оксид сурьмы будет рассматриваться как макрокомпонент, а ванадий – микрокомпонент.

#### Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 2.1 Синтез полисурьмяной кислоты, допированной ионами ванадия

Метод соосаждения из солянокислых растворов является одним из известных методов синтеза ПСК [108].

В основе классического метода получения ПСК лежат реакции:

I. Растворения SbCl<sub>3</sub> раствором соляной кислоты; окисление Sb<sup>+3</sup> до Sb<sup>+5</sup> раствором азотной кислоты:

 $SbCl_3 + 2HNO_3 + 2HCl = H[SbCl_6] + 2NO_2^{\uparrow} + 2H_2O$  (2.1) II. Гидролиз  $[SbCl_6]^{-}$  в избытке воды:

$$2H[SbCl_6] + nH_2O = H_2Sb_2O_6 \cdot (n-6)H_2O + 12HCl$$
(2.2)

Для приготовления насыщенных растворов ванадата натрия рассчитывали массы навесок, согласно данным таблицы растворимости справочника Лурье Ю.Ю. [109]. После чего навески взвешивали на технохимических весах с точностью до 0,01г и добавляли заданное количество дистиллированной воды и раствор соляной кислоты так, чтобы pH<1.

допирование Изовалентное ПСК ионами ванадия проводили следующим образом: раствор трёххлористой сурьмы, предварительно окисленный азотной кислотой (реакция 2.1), и насыщенный раствор ванадата натрия заданной концентрации сливали в колбу, содержащую небольшое количество соляной кислоты (pH<1). Раствор становился ярко-жёлтого цвета. После чего проводили гидролиз растворов путём добавления полученного избыток раствора в дистиллированной воды при непрерывном перемешивании. Доводили объём маточный растворов до 250 мл. Выпадал мелкий осадок H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O. Таким образом, на 2стадии протекала следующая реакция:

$$(2-x)H[SbCl_{6}] + xNaVO_{3} + (6-3x+n)H_{2}O = H_{2}[SbO_{3}]_{2-x}[VO_{3}]_{x} \cdot nH_{2}O + xNaCl + 5(2-x)HCl$$
(2.3)

Температуру во время синтеза 60±2 °С поддерживали путём термостатирования.

Продукту давали отстояться в течение 24 ч, после чего тщательно промывали дистиллированной водой до полного удаления хлорид-ионов путём центрифугирования и сушили нагреванием при 80 °C в сушильном шкафу. Все используемые реактивы были аналитической чистоты.

Хранили полученные соединения в соответствии с требованиями хранения синтезированных образцов с маркированной этикеткой.

#### 2.2 Оксидиметрическое титрование маточных растворов

Для уточнения химического состава образцов исследовали маточные растворы на содержание ионов ванадия. Содержание ванадат-ионов в растворе определяли с помощью титриметрического анализа исследуемых проб. Для ионов ванадия в растворе характерны соединения в различных степенях окисления (+3, +5), поэтому к аликвотным частям анализируемых проб добавляли серной кислоты (30 %) и несколько капель раствора перманганата калия (0,01 н). Сохранение розоватой окраски раствора КМпO<sub>4</sub> свидетельствовало о нахождении ванадия в растворе в степени окисления +5.

Титриметрический метод определения основан на восстановлении ионов [VO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> до [VO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> путём титрования анализируемой пробы раствором соли Мора (0,047 н, титр устанавливали по бихромату калия (0,05 н)) в присутствии серной кислоты (2,5 М).

При титровании протекает следующая реакция:

$$4H^{+} + VO_{3}^{-} + Fe^{2+} = Fe^{3+} + VO^{2+} + 2H_2O$$
(2.4)

Для дозирования титранта использовали микробюретку. Точку эквивалентности устанавливали по изменению окраски ред-оксиндикатора дифениламина, определение проводили в трёх параллелях [119].

Исходное количество вещества Sb<sup>+5</sup> находили согласно стехиометрии уравнения реакции 2.1 и закону сохранения масс:

$$n(Sb^{+5})_{TB,\varphi_{a3a}} = n(SbCl_3) = \frac{m(SbCl_3)}{M(SbCl_3)},$$
(2.5)

где m(SbCl<sub>3</sub>) – масса навески SbCl<sub>3</sub>, M(SbCl<sub>3</sub>) = 228,5 г/моль – молярная масса SbCl<sub>3</sub>.

Относительную погрешность величины n(Sb<sup>+5</sup>) находили как погрешность косвенного измерения (считали, что молярная масса – постоянная величина):

$$\varepsilon = \frac{\Delta m(SbCl_3)}{m(SbCl_3)} \cdot 100\%, \qquad (2.6)$$

где  $\Delta m(SbCl_3)$  — погрешность при взвешивании навески SbCl<sub>3</sub> на аналитических весах (±0,0002г).

Считали, что в растворе не остаётся ионов Sb<sup>+5</sup>, исходное количество полностью переходит в твёрдую фазу.

Исходное количество вещества V<sup>+5</sup> находили согласно заданному соотношению V/Sb с учётом стехиометрии уравнения 2.3:

$$n(V^{+5})_{\mu cx. \text{ кол-во}} = n(NaVO_3) = \frac{m(NaVO_3)}{M(NaVO_3)},$$
(2.7)

относительную погрешность находили так же как для величины  $n(Sb^{+5})$ .

Количество вещества ванадия, оставшееся в растворе, находили с помощью закона эквивалентов

$$C(FeSO_4) \cdot V(FeSO_4) = C(V^{+5}) \cdot V(V^{+5})_{a},$$
 (2.8)

и формулы молярной концентрации:

$$C = \frac{n}{V}, \qquad (2.9a)$$

$$n(V^{+5})_{p-p} = C(V^{+5}) \cdot V(V^{+5}),$$
 (2.96)

где C(FeSO<sub>4</sub>) = 0,047 н – концентрация соли Мора; V(FeSO<sub>4</sub>), мл – объём соли Мора, пошедший на титрование аликвотных частей маточных растворов; C(V<sup>+5</sup>), н – концентрация ионов ванадия, оставшихся в маточных растворах после проведения соосаждения; V(V<sup>+5</sup>)<sub>a</sub>, мл – объём аликвотной части маточного раствора; n(V<sup>+5</sup>) р-р, моль – количество вещества ионов ванадия, оставшихся в маточных растворах после проведения соосаждения; V(V<sup>+5</sup>) = 0,25 л – объём маточных растворов.

Относительную погрешность величины  $n(V^{+5})_{p-p}$  находили как погрешность косвенного измерения (приняли, что концентрация  $C(FeSO_4)$  – постоянная величина):

$$\varepsilon = \frac{\Delta V(V^{+5})}{V(V^{+5})} + \frac{\Delta V(FeSO_4)}{V(FeSO_4)} + \frac{\Delta V(V^{+5})_a}{V(V^{+5})_a}, \qquad (2.10)$$

где  $\Delta V(V^{+5})$ ,  $\Delta V(FeSO_4)$ ,  $\Delta V(V^{+5})_a$  – точность измерения объёмов с помощью мерной колбы на 250мл (±0,3мл, 2 класс точности); микробюретки (цена деления 0,02мл, погрешность ±0,02мл); пипетки Мора на 5 мл (±0,03мл, 2 класс точности), соответственно.

#### 2.3 Многократная перекристаллизация

К особенностям метода соосаждения относится возможность перерастворения и перекристаллизации труднорастворимых осадков [102]. В связи с этим были определены соотношения количества ванадия в твёрдой и жидкой фазе.

Трудность достижения равновесия обусловлена медленной диффузией кристаллах. Способ выравнивания концентраций компонентов В объему твёрдой фазы многократная микрокомпонента ПО \_ перекристаллизация, был предложен Хлопиным В.Г. Для ЭТОГО К мелкоизмельчённым кристаллам макрокомпонента добавляли насыщенный макрокомпонента, содержащего микрокомпонент. Образцы раствор помещали в термостат (при 60°С) и перемешивали до тех пор, пока концентрация микрокомпонента в насыщенном растворе не перестанет изменяться. Время установления равновесия – 3-4 недели (при 25°С) [120].

Проверку устойчивости полученных соединений проводили путем центрифугирования маточных растворов и в каждой порции определяли количество ванадия.

Для определения вида соосаждения использовали уравнение Хлопина В.Г.: если два сокристаллизующихся вещества (микро- и макрокомпоненты) являются истинно изоморфными, распределение микрокомпонента между твёрдой кристаллической фазой и раствором происходит в постоянном отношении к распределению макрокомпонента. Такая зависимость наблюдается при быстрой кристаллизации:

$$\frac{x}{x_0 - x} = D \frac{y}{y_0 - y},$$
 (2.11)

где D – коэффициент сокристаллизации, постоянная величина, не зависящая от концентрации:

$$D = \frac{K_{s}(y_{0})}{K_{s}(x_{0})},$$
(2.12)

где x – количество микрокомпонента в осадке; y – количество макрокомпонента в осадке;  $x_0$ ,  $y_0$  – количество микро- и макрокомпонента в системе;  $x_0$ -x – количество микрокомпонента, оставшееся в растворе;  $y_0$ -y – количество макрокомпонента, оставшееся в растворе;  $K_s(x_0)$ ,  $K_s(y_0)$  – константа растворимости микро- и макрокомпонента.

Так как количество макрокомпонента в системе остаётся постоянным, изменяется только количество микрокомпонента. Правая часть уравнения – величина постоянная.

Для обработки экспериментальных данных правую часть уравнения заменили на k, получили выражение:

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{k}\mathbf{x}_0}{1+\mathbf{k}}.\tag{2.13}$$

Закон Хлопина справедлив в идеальном случае, когда микрокомпонент равномерно распределён внутри макрокомпонента [120].

#### 2.4 Методы установления состава и структуры твердых растворов

#### 2.4.1 Рентгенфлюресцентный анализ образцов и морфология структуры

Элементный анализ синтезированных соединений проводили с использованием рентгенфлюоресцентного энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6510. Локальный энергодисперсионный

микроанализ проводили не менее 5 раз в разных частях образцов. Стандартное отклонение не превышало 1 ат. %.

Для подтверждения полученных результатов содержание химических элементов в образцах было найдено при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL QuanT'X, принцип работы которого основан на энергодисперсионном рентгенофлюоресцентном спектральном методе. Чувствительность прибора <1ppm, процесс измерения не превышал 1 мин. Размер рентгеновского пучка изменяли от 1 до 10 мм, в качестве детектора использовали «алюминий».

Морфология частиц изучалась по снимкам, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6510.

#### 2.4.2 Спектроскопия NEXAFS и ЭПР

Для определения степени окисления ванадия в синтезированных соединениях были использованы метод определения тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (NEXAFS) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Измерения NEXAFS в области поглощения энергий атомов сурьмы и ванадия проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектрометрии с использованием системы K-Alpha фирмы Thermo Fisher Scientific. Энергетическое разрешение NEXAFS спектров поглощения составляло  $0,1\div0,2$  эB, а точность привязки элементов NEXAFS по энергии не хуже 0,1 эB. В качестве стандартов были использованы устойчивые оксиды 3d-элементов и выполнено сравнение полученных спектров простых и сложных оксидов со спектрами из литературных источников [58].

Для определения относительных концентраций ионов выбирали одну полосу для каждого элемента и считали площадь. С учетом сечений ионизации и глубины выхода фотоэлектронов получали относительные концентрации [121].

Спектры сигнала ЭПР регистрировались радиоспектрометром РЭ-1306 при комнатной температуре. При постоянной частоте условие резонанса достигалось путем изменения напряженности магнитного поля. Интегральная интенсивность находилась методом двойного интегрирования и нормировалась на массу образца. В качестве эталона использовался образец MgO:Mn<sup>2+</sup> с известным числом парамагнитных центров. Масса образцов измерялась на аналитических весах ВЛР-20.

#### 2.4.3 Метод рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов провели методом порошка на дифрактометрах Rigaki ultima IV и ДРОН-3М (фильтрованное CuK $\alpha$ -излучение) в диапазоне углов дифракции  $10 \le 2\theta \le 70$  град.

Положение максимумов дифракции было определено по условию Вульфа-Брэгга:

$$2\mathrm{dsin}\theta = \mathrm{n}\lambda,\tag{2.14}$$

где n – целое число, описывающее порядок дифракционного отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения, d – межплоскостное расстояние между отражающими плоскостями, θ – угол, который составляет падающий или дифрагированный луч с отражающей плоскостью.

Анализировали законы погасания максимумов, изменение ИХ интенсивности и межплоскостные расстояния, которые сопоставляли с литературными данными. Для объяснения уменьшения интенсивности нечетных максимумов на рентгенограммах Na-замещенных форм сравнивали рассеяния значения факторов атомов, так как на интенсивность дифрагированного луча большое влияние оказывает структурный фактор, который определяется расположением атома внутри элементарной ячейки кристалла и его фактором рассеяния [62].

По данным рентгеновских исследований методом Ритвельда с использованием программы PowderCell 2.4 было определено расположение ионов по правильной системе точек структуры типа пирохлора пр. гр. симм. Fd3m, а также уточнены значения параметра элементарной ячейки. С помощью визуализации кристаллических структур в 3D-формате в программе Vesta 32 нашли расстояния d(B-O) октаэдра и (d(O-O)) гексагона.

#### 2.4.4 Дериватография

Термические исследования образцов провели на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449F5 Jupiter в атмосфере воздуха. Фиксировали изменение массы образца и скорость её изменения при нагревании 10 °С/мин в интервале температур 24 – 700°С при чувствительности весов – 100 мг. Для этого образцы переносили в корундовые тигли, которые помещали на термопару, свободно подвешенную на коромысле весов. Образцы взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001г до и после нагревания.

Для количественной оценки термического разложения образцов находили величину относительного изменения массы Δµ<sub>TΓ</sub>:

$$\Delta \mu_{\rm T\Gamma} = \frac{\Delta m_{\rm i}}{m_{\rm k}},\tag{2.15}$$

где  $\Delta m_i$  - изменение массы на данной стадии термического разложения,  $m_k$  - масса конечного продукта разложения.

Исходя из количества удалённых продуктов на каждой стадии термолиза, была предложена модель термического разложения образцов – уравнения реакций, которые протекают на каждой стадии. Для оценки правильности данной модели находили величину относительного изменения массы образцов Δµ<sub>T</sub>:

$$\mu_{\rm T} = \frac{\Delta M_{\rm ri}}{M_{\rm rk}},\tag{2.16}$$

где  $\Delta M_{ri}$  – изменение молекулярной массы продукта термолиза на данной стадии термического разложения,  $M_{rk}$  – молекулярная масса конечного продукта разложения – смеси двух фаз Sb<sub>2</sub>O<sub>4,3(4)</sub> и VSbO<sub>4</sub> – с учетом заданного соотношения V/Sb.

Модель подбирали таким образом, чтобы расхождение между  $\Delta \mu_{TT}$  и  $\mu_T$  было наименьшим.

#### 2.4.5 ИК-спектроскопия

Спектры ИК-поглощения образцов, запрессованных в таблетку из КВг, регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 в диапазоне частот от 500 до 4000 см<sup>-1</sup>. Для этого образцы массой не более 20 мг смешивали с порошком КВг (массой не более 200 мг) и растирали до мелкодисперсного состояния с последующим прессованием смеси в пресс-форме, в результате чего получалась полупрозрачная таблетка.

Для получения спектра пробы регистрировали при одинаковых условиях эталонную интерферограмму (спектр сравнения) – спектр КВг, или пустую кювету (относительно воздуха) и интерферограмму с пробой. Для получения спектра пропускания (Т) пробы находили отношение их Фурьеобразов с помощью программного обеспечения прибора.

Анализ ИК спектров проводили, сравнивая частоты пропускания и интенсивность полос со справочными данными.

#### 2.4.6 Гелиевая пикнометрия

Для определения пикнометрической плотности образцов использовали пикнометр AccuPyc 1330, низкое давление пара создавали гелием.

Образец помещали в ячейку известного объема. На экране появлялось значение о стабилизации давления в камере, которое записывалось в память; затем открывался клапан, впускающий газ из ячейки с образцом в опорную камеру известного объема, давление в системе понижалось. После стабилизации на экране появлялось второе значение давления. Анализ автоматически заканчивался после пяти успешных измерений с заданным стандартным отклонением 0,01 г/см<sup>3</sup>.

Таким способом были найдены значения эффективной пикнометрической плотности р<sub>пикн</sub>:

$$\rho_{\Pi U K H.} = \frac{m}{V_{\vartheta}}, \qquad (2.17)$$

где m – масса вещества, V<sub>э</sub> – эффективный объём (с учетом пор и пустот между частицами).

Для сопоставления полученных данных рассчитали рентгеновскую плотность твердых растворов по формуле:

$$\rho_{\text{peht.}} = \frac{1,66 \cdot Z \cdot M}{V_0} = \frac{1,66 \cdot Z \cdot M}{a^3},$$
(2.18)

где 1,66 – константа, служащая для выражения плотности в г/см<sup>3</sup>, которая равна одной атомной единице массы (а.е.м.) 1,66·10<sup>-24</sup> г, поделённой на коэффициент перевода кубических ангстремов в кубические сантиметры  $(1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{ см}); \text{ Z} - \text{число формульных единиц (для соединений, кристаллизующихся в структурном типе пирохлора Z = 8); М – молекулярная масса соединения (г/моль); V<sub>0</sub> – объём элементарной ячейки (см<sup>3</sup>), а – параметр решетки.$ 

# 2.5 Методы исследования транспортных свойств полученных соединений

#### 2.5.1 Метод ионного обмена

Для проведения ионного обмена образцы тщательно перетирали в агатовой ступке и затем просеивали через сита с ячейками 0,1 и 0,2 мм. Полученная таким образом фракция имела размер частиц 0,15 мм.

Навеску исходного образца массой 1,0000±0,0005 г помещали в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, к которой одинаковыми порциями (0,5 мл) при перемешивании (v = 190 об/мин) приливали раствор гидроксида натрия заданной концентрации (0,5 моль/л). Измерения рН суспензии осуществляли с помощью рН-метра Мультитест ИПЛ-103, который был снабжён термокомпенсатором и был подключен к персональному компьютеру (ПК). Изменение рН в суспензиях фиксировали с течением времени. Считали, что полное замещение протонов на ионы натрия происходит при равновесных

значениях рН. Эксперименты проводили в трех параллелях. На зависимостях приведены средние значения величин, погрешность не превышала 2%.

В ходе ионного обмена протекала следующая реакция:

 $H_2[SbO_3]_{2-x}[VO_3]_x$  ·n $H_2O$  + αNaOH = Na<sub>α</sub> $H_{2-α}$ Sb<sub>2-x</sub> $V_xO_6$ ·n $H_2O$  + α $H_2O$ , (2.19) где 0 ≤α ≤ 2.

Количество вещества NaOH (ммоль) находили по формуле молярной концентрации (2.9) с учётом объёма прилитого NaOH.

Величину максимальной ионообменной ёмкости образцов при обмене H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> рассчитывали с учётом данных холостого опыта (проведение ионного обмена без образца) [122]. На основе зависимостей pH от V<sub>NaOH</sub> построили изотермы ионного обмена.

По окончании ионного обмена Na-формы промывали дистиллированной водой, центрифугировали и высушивали в сушильном шкафу. Фазовый состав Na-замещённых образцов контролировали рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3М (фильтрованное CuK $\alpha$  – излучение) в диапазоне углов  $10 \le 2\theta \le 70$  град.

Для описания транспортных явлений, протекающих при контакте ионообменника с внешним раствором, использовали соотношение, предложенное Бойдом с соавт. для диффузии в гомогенном зерне [106], которое для сферических частиц имеет вид:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Btn^2), \qquad (2.20)$$

где под степенью завершённости процесса обмена F понимается

$$F = \frac{Q_t}{Q_e},\tag{2.21}$$

Q<sub>e</sub> и Q<sub>t</sub> – количество сорбированного вещества на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t, соответственно (мг-экв/г); Bt – безразмерный параметр, предложенный Бойдом. Кинетический коэффициент В связан с коэффициентом взаимной диффузии следующим соотношением:

$$B = \frac{D\pi^2}{r_0^2},$$
 (2.22)

где D – коэффициент взаимной диффузии ионов внутри зерна; t – время; r<sub>0</sub> – средний радиус частиц ионообменника. Приведённый ряд сходится в случае степеней обмена  $\alpha \ge 0,3$ .

Значение Q<sub>e</sub> находили по изотермам сорбции [123, 124]. Величину В находили как тангенс угла наклона зависимости Bt=f(t).

Влияние внешнего массопереноса (в сильно разбавленных растворах) на кинетику процесса ионного обмена учли с помощью уравнения:

$$-\ln(1-F) = -Kt,$$
 (2.23)

где К — константа скорости. При пленочном механизме диффузии зависимость  $-\ln(1 - F) = f(t)$  должна быть линейной [125].

#### 2.5.2 Импедансная спектроскопия

Протонпроводящие свойства исследовали с помощью импедансметра Elins-Z1000J в диапазоне частот 1Гц - 2МГц. Для этого образцы спрессовывали при одинаковом давлении в виде таблетки в специально изготовленной ячейке (использовали графитовые электроды, диаметр каждого электрода – 2,820 ± 0,005 мм). Площадь образца оценивали по площади поверхности электрода. Измерительное напряжение составляло 100 мВ, считали, что приложенное поле не вызывает заметных нелинейных искажений поляризации. Для измерения протонной проводимости от относительной влажности ячейку выдерживали в колбах с определённой влажностью, которую задавали над зеркалом насыщенных растворов солей.

Для исследования проводимости при пониженных температурах ячейку предварительно выдерживали в колбе над зеркалом насыщенного раствора соли NaBr в течение суток (RH = 58%), после чего помещали в термостат, позволяющий при помощи охлаждения твердой углекислотой изменять температуру от -55 до 25 °C, шаг – 5°C. Точность измерения температуры составила  $\pm 1$  °C. Ошибка эксперимента – 3%.

По данным измерения действительной Z' и мнимой Z" части импеданса определили диэлектрические характеристики по формулам:

$$\varepsilon' = \frac{1}{2\pi f C_0} \cdot \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}, \qquad (2.24)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{2\pi f C_0} \cdot \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}, \qquad (2.25)$$

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \qquad (2.26)$$

$$M'' = 2\pi f C_0 Z'$$
 (2.27)

и вычислили величину удельной проводимости:

$$\sigma = \frac{d}{s} \cdot \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}, \qquad (2.28)$$

где f – частота электрического поля;  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  – действительная и мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ ; M'' – мнимая часть электрического модуля M;  $\sigma$  – удельная проводимость;  $tg\delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь;  $C_0$  – геометрическая емкость:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d},\tag{2.29}$$

 $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$  (электрическая постоянная),  $S = 6,15 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$  (площадь электрода),  $d = (2,000 - 2,500) \cdot 10^{-3} \text{ м}$  (толщина таблетки).

Для определения электрофизических параметров эквивалентной схемы использовали программу «Z-View» фирмы Solartron, которая позволяет рассчитать комплексный импеданс и сравнить полученные значения с экспериментальными данными.

# Глава 3. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>•nH<sub>2</sub>O

#### 3.1 Уточнение состава допированных соединений

#### 3.1.1 Энергодисперсионный анализ

Ha микроснимках допированных образцов виден равномерный поверхности, контраст отсутствуют яркие или тёмные участки, что подтверждает наличие только одной фазы (Рис. 3.1). Частицы  $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$  имеют сферическую форму, диаметр сфер менее 0,5 мкм (Рис. 3.1, б) [126]. Белые области в диаметре больше 1мкм (рис. 3.1, б) свидетельствуют об агломерации частиц, обусловленной процессами оляции и оксоляции с участием молекул H<sub>2</sub>O, находящихся на поверхности частиц. Распределение атомов сурьмы и ванадия в образцах равномерное (Рис. 3.2).





б)

**Рис. 3.1.** Микроснимок образца H<sub>2</sub>Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O при 100 (a) и 10000 кратном (б) увеличении.



**Рис. 3.2.** Картирование по элементам сурьме (а) и ванадию (б) образца  $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6$  nH<sub>2</sub>O.

Для синтеза использовали натриевую соль метаванадиевой кислоты, однако, согласно данным энергодисперсионной спектрометрии, содержание натрия в образцах менее 1 ат. %.

### 3.1.2 Уточнение валентного состояния ионов ванадия в допированных соединения

Спектры тонкой структуры ближнего края полосы поглощения рентгеновского излучения (NEXAFS) допированных соединений позволили определить валентное состояние ионов ванадия и сурьмы [33].

Исследования NEXAFS в области Sb 3d и V2p -порога ионизации дали возможность исследовать изменения состава приповерхностных слоев с глубиной в несколько нм и получить информацию о ближайшем окружении поглотившего рентгеновский квант атома, проанализировать изменение атомного и химического состава поверхности без ее разрушения и модификации [127].

Положение основных пиков соответствует известным из литературы энергиям связи 3d-электронов атомов сурьмы, 2p-электронов атомов ванадия и 1s-электронов атомов кислорода: E(Sb 3d3/2) = 540 B; E(Sb 3d5/2) = 531 B; E(V 2p) = 517,4 Puc. 3.3) [128].



Рис. 3.3. NEXAFS спектр образца  $H_2Sb_{1,80}V_{0,20}O_6 \cdot nH_2O$  в диапазоне 510-550эВ.

С помощью разделения NEXAFS-спектров по интенсивности линий V2p-, Sb3d- и O1s-спектров определили, что ванадий находится в степени

окисления +5. Однако небольшое уширение пиков при 540 и 531эВ свидетельствуют о нахождении атомов сурьмы более, чем в одной степени окисления (Рис. 3.3). Энергия связи атомов сурьмы в трехвалентном состоянии составляет E (Sb  $3d_{5/2}$ ) = 530 эВ [129]. Небольшое уширение пика эмиссии электронов Sb3d и сдвиг в сторону более низких энергий связи также может быть связан с гибридизацией валентных орбиталей катионов Sb и соседних катионов Na, находящихся в небольшом количестве (меньше 1ат. %) в соединении [130].

На NEXAFS спектре отсутствует пик при E(V2p) = 515,73B, характерный для атомов ванадия в  $V_2O_3$  (Рис. 3.4).



Рис. 3.4. NEXAFS спектр образца  $H_2Sb_{1,80}V_{0,20}O_6 \cdot nH_2O$  в диапазоне 512–528эВ.

Спектроскопия NEXAFS – один из наиболее информативных методов исследования поверхности кристаллов. Для определения валентного состояния ионов в объеме кристалла был использован метод ЭПР, так как ион Sb<sup>+3</sup> является парамагнитным центром и на спектре ЭПР дает характерный сигнал [131]. Метод ЭПР также позволил бы определить концентрацию парамагнитных центов. Однако на спектрах ЭПР исследуемых образцов сигнал отсутствовал, что подтверждает отсутствие валентных электронов у атомов сурьмы и ванадия в объеме кристаллов.

Следовательно, ионы сурьмы и ванадия в допированных соединениях находятся в состоянии  $\mathrm{Sb}^{+5}$  и V $^{+5}$ .

Для уточнения элементного состава образцов исследовали маточные растворы на содержание ионов ванадия.

Большое разнообразие форм существования ионов ванадия в растворе в зависимости от pH делает возможным предположение о восстановлении ванадия (+5) до +4/+3. Сохранение розовой окраски подкисленного раствора перманганата калия свидетельствует о нахождении ионов ванадия в растворе в степени окисления +5.

Найденное количество ионов ванадия в аликвотной части маточных растворов позволило рассчитать количество ионов ванадия, вошедших в твёрдую фазу (Табл. 3.1).

**Таблица 3.1.** Исследование маточных растворов на содержание ионов ванадия.

N⁰	V(FeSO <sub>4</sub> ,	$n(V^{+5})$ p-p,	n(V <sup>+5</sup> ) исх. кол-	n(V <sup>+5</sup> )	n(Sb <sup>+5</sup> )
образца	0,047н),	МОЛЬ	во, моль	тв.фаза,	тв.фаза,
	МЛ	(e<5%)	(ε<1%)	моль	моль
				(e<5%)	(ε<1%)
1	-	-	-	-	0,0219
2	$0,46\pm0,02$	0,0011	0,0023	0,0012	0,0219
3	$0,94{\pm}0,02$	0,0022	0,0047	0,0025	0,0219
4	$1,28\pm0,02$	0,0030	0,0061	0,0031	0,0219
5	$1,57\pm0,02$	0,0037	0,0079	0,0042	0,0219
6	$1,62\pm0,02$	0,0038	0,0086	0,0048	0,0219
7	$1,70\pm0,02$	0,0040	0,0110	0,0070	0,0219
8	$2,56\pm0,02$	0,0060	0,0165	0,0105	0,0219
9	$0,38\pm0,02$	0,0009	0,0349	0,0340	0,0219

Пояснения к табл. 3.1:

V(FeSO<sub>4</sub>, 0,047н), мл – объём соли Мора, пошедший на титрование аликвотных частей маточных растворов (Va = 5,0 мл);

n(V<sup>+5</sup>) p-p, моль – количество ионов ванадия, оставшихся в маточных растворах после проведения соосаждения;

n(V<sup>+5</sup>) исх. кол-во, моль - начальное количество ионов ванадия;

n(V<sup>+5</sup>) тв.фаза, моль - количество ионов ванадия, вошедших в твёрдую фазу;

n(Sb<sup>+5</sup>) тв.фаза, моль - начальное количество ионов сурьмы;

є, % - относительная погрешность измерений косвенных величин.

При отмывании твёрдых растворов от избыточного количества

хлорид-ионов не происходит изменение соотношения V/Sb в образцах. В табл. 3.2. приведены данные по титрованию маточных растворов образца  $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$ , отобранных во время отмывания осадков путём центрифугирования.

**Таблица 3.2.** Анализ аликвотных частей (Va = 5,0 мл) маточных растворов образца  $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$ .

рН	V(FeSO <sub>4</sub> , 0,047н), мл	n(V <sup>+5</sup> ) р-р, моль (ε<5%)
1,0	1,70±0,02	0,0040
3,0	1,00±0,02	0,0024
5,0	0,20±0,02	0,0005

При промывании осадка в маточных растворах количество ионов V<sup>+5</sup> уменьшается, о чём свидетельствуют значения объёмов соли Мора, пошедшей на титрование (Табл. 3.2). Последующий анализ аликвотных частей (pH > 5,0) показывает отсутствие ионов V<sup>+5</sup> в маточных растворах.

#### 3.2 Выявление закономерностей допирования ПСК ионами V<sup>+5</sup>

V<sup>+5</sup> – равномерное Распределение ионов объёму ПО всему кристаллического осадка ПСК, о чём свидетельствует прямолинейный вид зависимости в координатах уравнения Хлопина (2.13) (Рис. 3.5). В интервале 0<x<0,48 (значение Х  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O)$ значений В количество соосаждённых ионов V<sup>+5</sup> прямо пропорционально общему количеству микрокомпонента  $X_0$  (исходному количеству ионов V<sup>+5</sup>) в системе. Для соединений, в которых x>0,48, на зависимости наблюдается изменение наклона кривой. Вероятно, существование изоморфного замещения сурьмы на ванадий возможно в определённом концентрационном диапазоне. Выполнение закона Хлопина в концентрационном диапазоне 0<x<0,48 свидетельствует об изоморфном соосаждении ионов  $Sb^{+5}$  и  $V^{+5}$ .



**Рис. 3.5.** Зависимость количества ванадия в осадке X от общего количества ванадия в системе X<sub>0</sub>.

Таким образом, под процессом сокристаллизации понимали такие процессы совместного осаждения ионов сурьмы и ванадия, когда не образуются отдельные фазы. При сокристаллизации микрокомпонент (ванадат-ионы) распределяется по всему объему твёрдой фазы, участвуя в построении кристаллической решётки макрокомпонента (оксид сурьмы (+5)). Образование смешанных кристаллов связано с возникновением участков кристаллов одного компонента в другом, поэтому для такого рода изоморфизма имеет место нижняя граница смешиваемости [102].

Кроме того, концентрационное ограничение при формировании твёрдых растворов на основе ПСК может быть связано с различием в кристаллических решетках крайних форм твердых растворов.

В табл. 3.3 приведены данные по элементному составу образцов с учётом данных энергодисперсионной спектроскопии и оксидиметрического титрования маточных растворов. **Таблица 3.3.** Количество атомов Sb и V в твердых растворах состава  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$  по данным энергодисперсионной спектроскопии оксидиметрического титрования.

№ образца	Соотношение в		Значение х в	Состав
	продукте, ат. %		формуле	синтезированных
	Sb V		-	соединений
1	100	-	0	$H_2Sb_2O_6\cdot nH_2O$
2	95	5	0,10	$H_2Sb_{1,90}V_{0,10}O_6 \cdot nH_2O$
3	90	10	0,20	$H_2Sb_{1,80}V_{0,20}O_6 \cdot nH_2O$
4	85	15	0,30	$H_2Sb_{1,70}V_{0,30}O_6 \cdot nH_2O$
5	80	20	0,40	$H_2Sb_{1,60}V_{0,40}O_6 \cdot nH_2O$
6	78	22	0,44	$H_2Sb_{1,56}V_{0,44}O_6 \cdot nH_2O$
7	76	24	0,48	$H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$
8	67	33	0,66	$H_2Sb_{1,34}V_{0,66}O_6 \cdot nH_2O$
9	40	60	1,20	$H_2Sb_{0,80}V_{1,20}O_6\cdot nH_2O$

#### 3.3 Определение состава фаз допированных соединений

#### 3.3.1 Рентгенофазовый анализ образцов

На рентгенограммах образцов присутствует одинаковый набор дифракционных максимумов (Рис. 3.6). Для образцов составов H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, в которых x>0,48, наблюдается широкая фоновая линия и перераспределение интенсивностей рефлексов (Табл. 3.4).

Для синтеза образцов использовали Na-соль ванадиевой кислоты, однако на рентгенограммах образцов не наблюдается перераспределение интенсивностей рефлексов с нечётными индексами [122].



**Рис. 3.6.** Рентгенограммы образцов составов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ , в которых x равно 0 (a), 0,10(б),0,20 (в),0,48 (г), 0,66 (д), 1,20 (е).

**Таблица 3.4.** Межплоскостные расстояния d и значения относительной интенсивности рефлексов I/I<sub>111</sub> (I/I<sub>222</sub>) образцов составов H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O.

x	0		0,10		0,20		0,48		0,66	
	I/I <sub>111</sub>	d	I/I <sub>222</sub>	d						
hkl 🔪										
111	100	5,98	100	5,98	100	5,99	100	5,93	76,9	5,90
311	94,2	3,12	82,9	3,13	77,5	3,20	93,6	3,09	92,3	3,08
222	100	2,99	82,0	2,98	91,6	3,08	91,0	2,97	100	2,96
400	24,2	2,59	16,2	2,59	18,3	2,70	19,2	2,57	29,5	2,56
331	15	2,38	15,3	2,37	11,3	2,50	12,8	2,36	12,8	2,35
422	23,3	1,99	20,7	1,99	22,5	2,15	25,6	1,98	23,1	1,97
511	41,7	1,83	36,0	1,83	39,4	1,94	39,7	1,82	38,5	1,81
440	30,0	1,75	27,0	1,75	23,9	1,80	23,1	1,74	45,9	1,73
531	11,7	1,58	11,7	1,58	26,8	1,79	12,8	1,57	20,5	1,57
533	28,3	1,56	33,3	1,56	33,0	1,56	32,1	1,55	32,1	1,55
444	6,7	1,50	5,4	1,49	8,0	1,49	9,0	1,49	12,8	1,48
711	14,2	1,45	12,6	1,45	13,0	1,45	10,3	1,45	19,2	1,44
731	11,7	1,35	9,9	1,35	9,9	1,35	7,7	1,34	_	-

Положение максимумов дифракции и межплоскостные расстояния определяли по условию Вульфа-Брэгга. Интенсивность рефлексов сравнивали с максимальным рефлексом, который принимали за 100%ный (Табл. 3.4).

Анализ законов погасания (*hkl*) свидетельствует о том, что синтезированные соединения имеет структуру типа пирохлора. Твёрдые растворы замещения на основе ПСК, в которых Sb<sup>+5</sup>/V<sup>+5</sup>, в рамках структуры типа пирохлора формируются при 0 < x  $\leq$  0,48. По-видимому, в допированных соединениях, в которых x > 0,48, начинает формироваться новая фаза на основе оксида ванадия (+5).

#### 3.3.2 Рентгеноструктурный анализ

Полнопрофильный рентгеновский анализ структуры соединений (Рис. 3.7) позволил определить параметры решетки, расстояния между ионами B-O, где B=V, Sb и размер сечения каналов (расстояние O-O).



**Рис. 3.7.** Экспериментальная и разностная рентгенограммы  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6\cdot nH_2O$ , в которых x равен 0(а), 0,10(б), 0,40(в), 0,48(г).
Высокая корреляция между теоретической практической И рентгенограммами (Рис. 3.7) свидетельствует о правильности выбора модели расположения атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора (Рис. 3.8), согласно которой ионы Sb<sup>+5</sup> и V<sup>+5</sup> статистически располагаются в 16с позициях структуры и с анионами кислорода и гидроксильными группами, занимающими 48f позиции, образуют октаэдры. Ионы оксония и молекулы воды статистически заполняют 16d позиции и находятся в гексагональных каналах. По-видимому, при формировании твёрдого раствора замещения на основе ПСК происходит замещение ионов сурьмы ионами ванадия в центре октаэдров, при этом изменяются параметры структуры [126].



**Рис. 3.8.** Кристаллическая структура  $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$ . Выделены атомы, между которыми найдены расстояния: d(B-O)=1,840Å, где B = V, Sb – расстояние между центром и вершиной октаэдра; d(O-O)=5,898Å – расстояние между кислородами в гексагональной полости.

При допировании ПСК ионами ванадия происходит уменьшение каркаса элементарной ячейки, образованной ионами сурьмы и ванадия, о чем свидетельствует уменьшение параметра элементарной ячейки и расстояния d(B-O) (Табл. 3.5). Наблюдается уменьшение расстояния между атомами кислорода, расположенными в вершинах диагонали гексагона (d(O-O)). Следовательно, уменьшается размер гексагональных полостей, в которых расположены ионы оксония и молекулы воды [132].

Состав	a, Å	d(B-O), Å	d(O-O), Å
$H_2Sb_2O_6\cdot nH_2O$	10,358±0,0005	1,849	5,926
$H_2Sb_{1,90}V_{0,10}O_6 \cdot nH_2O$	10,343±0,0005	1,847	5,919
$H_2Sb_{1,60}V_{0,40}O_6 \cdot nH_2O$	10,312±0,0004	1,841	5,901
$H_{2}Sb_{1,52}V_{0,48}O_{6}\cdot nH_{2}O$	10,306±0,0003	1,840	5,898

**Таблица 3.5.** Параметры структуры соединений, где a – параметр элементарной ячейки, d(B-O) – расстояние B-O, где B = V, Sb, d(O-O) – расстояние O-O.

В каналах таких размеров могут поместиться молекулы воды (диаметр < 2 Å) и гидроксид ионы (ионный радиус ОН<sup>-</sup> составляет 1,53 Å) [100]. Рассчитанные значения расстояний d(B-O) оказались близкими к значению 0,195 нм, определенному авторами для ПСК [56].

Согласно [25], уменьшение размера гексагонального канала с увеличением количества допанта должно привести к росту протонной проводимости, так как сближение атомов кислорода является одним из важнейших факторов для реализации транспорта протонов. Вместе с тем, согласно [133], уменьшение расстояния между О-О может привести к усилению образуемых водородных связей.

#### 3.4 Термолиз допированных форм

### 3.4.1 Температурные области устойчивости допированных форм

На рентгенограмме образца  $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$  после прокаливания при 400 °C (Рис. 3.9) линии становятся малоинтенсивными, однако положение рефлексов совпадает с исходной рентгенограммой. При этом рефлексы с нечётными индексами погасают, что наблюдается и у недопированного образца ПСК и свидетельствует о дегидратации соединений и перестройке структуры [55, 134, 135].

В интервале температур 500-600 °С происходит разложение соединений и образование двух фаз, одной из которых является Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub>,

другой – фаза VSbO<sub>4</sub>, имеющая кристаллическую структуру типа рутила (пр. гр. симм. P4<sub>2</sub>/mnm) [136]. На рис. 3.9 приведены данные РФА для образца H<sub>2</sub>Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O после термообработки при 400 и 600 °C.

Образующийся VSbO<sub>4</sub>, согласно литературным данным, содержит ванадий в степенях окисления +3, +4, и вакансии в катионной подрешетке:  $V_{0,64}^{4+}V_{0,28}^{3+}Sb_{0,92}^{5+}\square_{0,16}O_4^{2^-}$ , где  $\square$  – вакансии в катионной подрешетке [136].



Рис. 3.9. РФА образца  $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$  после прокалки при 400°C(а) и 600°C(б).

Изменение рентгеновской картины при температуре выше 400 °C обусловлено удалением протонов из 16d позиций структуры, переходом ионов ванадия из октаэдрических позиций в кубические [135].

## 3.4.2 Стадийность термолиза ПСК

На кривой скорости изменения массы (ДТГ) образца ПСК можно выделить широкие максимумы при температурах 105 °С (І стадия), 320 °С

(III стадия), 570 °С (V стадия) (Рис. 3.10, а). В интервале температур 150-240 °С (II стадия) и 380-480 °С (IV стадия) на кривой ДТГ фиксируются максимумы небольшой интенсивности, при этом на кривой ТГ наблюдается потеря массы (Рис. 3.10, а, б). При термолизе гидратированных оксидов и кислот в области 100 °С должны удаляться молекулы адсорбированной воды (I стадия), а при более высоких температурах (100-200 °С) – молекулы воды, находящиеся вблизи кристаллической решётки (II стадия). Экспериментально I и II стадии накладываются, поэтому при моделировании процесса термолиза данные стадии объединили.



Рис. 3.10, а. Зависимости: а) изменения массы (ТГ); б) скорости изменения массы (ДТГ); в) изменения теплового потока (ДТА) образца ПСК от температуры.

Полученные данные термогравиметрии позволили предложить последовательность процессов термолиза, определить температурные интервалы стадий и рассчитать составы образующихся фаз (Табл. 3.6). Расчеты проводили относительно конечного продукта термолиза – Sb<sub>2</sub>O<sub>4,34</sub> [137].

Для определения состава фаз на разных стадиях термолиза воспользовались следующими предположениями [77, 134]: 1) при термических превращениях количество атомов сурьмы не меняется, происходит удаление воды и атомов кислорода;

2) удаление из системы молекул воды и кислорода при термолизе происходит в разных температурных интервалах. Согласно данным массспектрометрии [134], в интервале температур 24-500 °C происходит удаление молекул воды (18 ат. масс.), а в интервале 500-1000 °C – удаление молекул кислорода (32 ат. масс.).

Так, на I-II стадиях (Рис. 3.10, б) потеря массы составила 5,3% (относительно начальной массы 85,0323 мг). Зная конечную массу образца (69,9279 мг), рассчитали потерю массы на данной стадии с помощью соотношения 2.15. Относительно конечной массы (Sb<sub>2</sub>O<sub>4,34</sub>) потеря составила  $\Delta\mu_{T\Gamma} = 6,4$  %. Аналогичным образом провели расчет потери массы на других стадиях (Табл. 3.6).



Рис. 3.10, б. Определение потери массы на I и II стадиях термолиза.

Исходя из количества стадий, смоделировали процесс термолиза ПСК: предложили уравнения реакций, которые протекают на каждой стадии. Уравнение на каждой стадии (Табл. 3.6) подбирали таким образом, чтобы расхождение между Δµ<sub>T</sub> и Δµ<sub>TΓ</sub> было минимальным.

**Таблица** 3.6. Рассчитанные согласно предложенной последовательности термолиза относительные изменения массы ПСК  $\Delta \mu_T$  и полученные экспериментально по данным ТГ  $\Delta \mu_{T\Gamma}$  температурные интервалы  $\Delta T$  стадий образования фаз на разных стадиях термолиза ПСК по данным термогравиметрии.

N⁰	Реакция	Температурн	Δµ <sub>T</sub> ,	Δμ <sub>ΤΓ</sub> ,
Стад		ый интервал	%	%
ии		стадий ∆Т, °С		
I-II	$(H_3O)Sb_2O_5(OH) \cdot H_2O \cdot 0, 1H_2O \longrightarrow$	24-240	6,3	6,4
	$Sb_2O_5(OH) \cdot H_3O + 1,1H_2O$			
III	$Sb_2O_5(OH) \cdot H_3O \longrightarrow Sb_2O_{4,5}(OH) +$	260-380	8,8	8,8
	1,5 H <sub>2</sub> O			
IV	$Sb_2O_{4,5}(OH) \longrightarrow Sb_2O_5 + 0.5H_2O$	380-480	2,9	3,0
V	$Sb_2O_5 \longrightarrow Sb_2O_{4,3(4)} + 0,33O_2$	520-680	3,5	3,4
	ИТОГО:		21,5	21,6

На I и II стадиях, согласно предложенной модели, удаляется 1,1 H<sub>2</sub>O, что соответствует относительному изменению массы – 6,3 %, найденному с помощью соотношения 2.16 (Табл. 3.6).

В таблице 3.7 предложена модель расположения атомов по позициям структуры типа пирохлора для ПСК и фаз, образующихся при термолизе.

На первой стадии термолиза происходит деструкция диакваводородных ионов и удаление молекул воды из полостей (16d и 8b позиции). Образуется фаза (H<sub>3</sub>O)<sub>8</sub>Sb<sub>16</sub>O<sub>40</sub>(OH)<sub>8</sub>, в которой в центре гексагональных полостей (8b позиции) располагаются ионы оксония (Табл. 3.6, 3,7). При дальнейшем нагревании (III стадия) происходит удаление ионов оксония в виде молекул взаимодействуют с При этом протоны анионами воды. кислорода, происходит разрушение октаэдров и часть ионов пятивалентной сурьмы переходит из 16с в 16d позиции (Табл. 3.6). На IV стадии в виде молекул гидроксильные группы, воды удаляются разрушаются сурьмянокислородные октаэдры и реализуются дальнейшие переходы Sb(+5) ионов из 16с в 16d позиции. При этом образуется безводный пентаоксид сурьмы Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Табл. 3.7) [134]. На пятой стадии начинается удаление кислорода, что

свидетельствует о восстановлении части ионов Sb(+5) до Sb(+3) и образуется фаза состава Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, хорошо описанная в литературе [77, 134, 137].

**Таблица 3.7.** Распределение атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора для ПСК и фаз, образующихся на разных стадиях термолиза (число формульных единиц Z=8).

Стадия	CTRUTTURING there was	Кристаллографические позиции			
вания	Структурная формула	16d	16c	48f	8b
-	$(H_{3}O)_{8}Sb_{16}O_{40}(OH)_{8}\cdot 8H_{2}O$	8H <sub>3</sub> O	16Sb <sup>+5</sup>	400 <sup>-2</sup> , 80H <sup>-</sup>	8H <sub>2</sub> O
I-II	(H <sub>3</sub> O) <sub>8</sub> Sb <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>8</sub>	-	16Sb+5	400 <sup>-2</sup> , 80H <sup>-</sup>	8H <sub>3</sub> O
III	Sb(+5) <sub>2</sub> Sb <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>8</sub> O	2Sb <sup>+5</sup>	16Sb <sup>+5</sup>	400 <sup>-2</sup> , 80H <sup>-</sup>	O <sup>-2</sup>
IV	Sb(+5) <sub>4</sub> Sb <sub>16</sub> O <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	4Sb <sup>+5</sup>	16Sb <sup>+5</sup>	48O <sup>-2</sup> ,	2O <sup>-2</sup>
V	Sb(+3) <sub>8</sub> Sb <sub>16</sub> O <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	8Sb <sup>+3</sup>	16Sb <sup>+5</sup>	48O <sup>-2</sup>	4O <sup>-2</sup>

Протонсодержащие группировки на I-III стадиях удаляются с выделением тепла: минимумы на кривых изменения теплового потока (ДТА) фиксируются при 100 и 300 °C (Рис. 3.10, а). Образование фаз Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>4,34</sub> сопровождается экзо-эффектами при 360 и 600 °C, соответственно.

## 3.4.3 Термолиз образца H<sub>2</sub>Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O

Согласно данным термогравиметрии образца H<sub>2</sub>Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, на кривой ДТГ можно выделить широкие максимумы при температурах 140 (I и II стадии), 280 (III стадия) и 560 (V стадия) °С (Рис. 3.11). В интервале температур 300-360 °С (IV стадия) на кривой ТГ фиксируется потеря массы [135]. Для описания термолиза допированных форм была выбрана модель, описанная для ПСК, с учётом тех же условий: при термических превращениях количество атомов сурьмы и ванадия не меняется, происходит удаление волы И атомов кислорода В разных температурных интервалах [134].



Рис. 3.11. Зависимости: а) изменения массы (ТГ); б) скорости изменения массы (ДТГ); в) изменения теплового потока (ДТА) образца  $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$  от температуры.

Расчеты проводили относительно конечного продукта термолиза – смеси двух фаз Sb<sub>2</sub>O<sub>4,3(4)</sub> и VSbO<sub>4</sub> с учетом заданного соотношения V/Sb (Табл. 3.8) с помощью уравнений 2.15 и 2.16.

**Таблица 3.8.** Рассчитанные, согласно предложенной последовательности термолиза, относительные изменения массы  $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O \Delta\mu_T$  и полученные экспериментально по данным TГ  $\Delta\mu_{TT}$  температурные интервалы  $\Delta T$  стадий образования фаз на разных стадиях термолиза  $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$  по данным термогравиметрии.

N⁰	Реакция	Температурны	$\Delta \mu_T$ ,	$\Delta \mu_{T\Gamma}$ ,
Стад		й интервал	%	%
ИИ		стадий $\Delta T$ °C,		
I-II	$(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH)\cdot 0,4H_2O \longrightarrow$	24-190	9,11	9,37
	$(H)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH) + 1,4H_2O$			
III	$(H)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH) \longrightarrow$	200-260	3,25	3,16
	Sb <sub>1,52</sub> V <sub>0,48</sub> O <sub>4,5</sub> (OH)+ 0,5H <sub>2</sub> O			
IV	$Sb_{1,52}V_{0,48}O_{4,5}(OH) \longrightarrow Sb_{1,52}V_{0,48}O_5 +$	300-360	3,25	3,48
	0,5H <sub>2</sub> O			
V	$Sb_{1,52}V_{0,48}O_5 \rightarrow 0,52Sb_2O_{4,3(4)} +$	520-600	4,74	4,57
	$0,48VSbO_4 + 0,41O_2$			
	ИТОГО:		20,35	20,58

Совпадения экспериментальных и расчетных значений потери массы (Табл. 3.8) указывают на корректность выбранной модели. Таким образом, смогли определить начальный состав твердого раствора – (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,.52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O, температуру образования и состав фаз на каждой стадии термолиза [135].

В табл. 3.9 представлена модель распределения атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора для фаз, которые образуются при температурах 25-400 °C. Молекулы воды, слабосвязанные со структурой, статистически расположены в 8b позициях.

**Таблица 3.9.** Распределение атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора для (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O и фаз, образующихся на разных стадиях термолиза (число формульных единиц Z=8).

Ста	Температура	Структурная формула	16d	16c	48f	8b
дии	образования					
	$\Delta T$ , °C					
-	25	$(H_3O)_8Sb_{12}V_4O_{40}(OH)_8\cdot 3.2H_2O$	$8H_3O^+$	$12Sb^{+5}$ ,	40 O <sup>-2</sup>	3.2H <sub>2</sub> O
				$4V^{+5}$	8 OH <sup>-</sup>	
I-II	190	$(H)_8Sb_{12}V_4O_{40}(OH)_8$	$8H^+$	$12Sb^{+5}$ ,	40 O <sup>-2</sup>	-
				$4V^{+5}$	8 OH <sup>-</sup>	
III	260	$(Sb^{+5})_2Sb_{12}V_4O_{40}(OH)_8$	2Sb <sup>+5</sup>	$12Sb^{+5}$ ,	40 O <sup>-2</sup>	-
				$4V^{+5}$	8 OH <sup>-</sup>	
IV	360	$(Sb^{+5})_4Sb_{12}V_4O_{48}O_2$	$4Sb^{+5}$	$12Sb^{+5}$ ,	48 O <sup>-2</sup>	2O <sup>-2</sup>
				$4V^{+5}$		

На I и II стадиях термолиза происходит удаление молекул воды из 8b и 16d позиций. В образующейся фазе (H)<sub>8</sub>Sb<sub>12</sub>V<sub>4</sub>O<sub>40</sub>(OH)<sub>8</sub> отрицательный заряд [BO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> компенсируется протонами, расположенными в 16d позициях. Дальнейшее нагревание приводит к разрушению октаэдров по причине взаимодействия протонов, находящихся в 16d позициях, с частью анионов кислорода [BO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-октаэдра. При этом часть ионов Sb<sup>+5</sup> переходит из 16с в 16d позиции (Табл. 3.9). В фазе (Sb<sup>+5</sup>)<sub>2</sub>Sb<sub>12</sub>V<sub>4</sub>O<sub>40</sub>(OH)<sub>8</sub>, формирующейся на III стадии, ионы Sb<sup>+5</sup> компенсируют заряд [BO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-октаэдров. На IV стадии в виде молекул воды удаляются гидроксильные группы, происходит дальнейшее

разрушение октаэдров и реализуются дальнейшие переходы ионов Sb<sup>+5</sup> из 16с в 16d позиции. Фаза (Sb<sup>+5</sup>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>V<sub>4</sub>O<sub>48</sub>O<sub>2</sub> стабильна благодаря ионам Sb<sup>+5</sup>, расположенным в 16d позициях. При температурах выше 500 °C начинается удаление кислорода, что свидетельствует о восстановлении части ионов Sb<sup>+5</sup> до Sb<sup>+3</sup> и разрушении структуры.

Удаление протонсодержащих группировок на I-III стадиях характеризуется эндо-эффектами, минимумы которых на кривых изменения теплового потока (ДТА) фиксируются при 140 и 290 °C (Рис. 3.11). При дальнейшем нагревании фиксируется небольшой максимум при 320 °C: образование фазы (Sb<sup>+5</sup>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>V<sub>4</sub>O<sub>48</sub>O<sub>2</sub> сопровождается выделением тепла. При 600 °C экзо-эффект связан с формированием двух фаз – Sb<sub>2</sub>O<sub>4,34</sub> и VSbO<sub>4</sub> [135].

## 3.4.4 Сравнение температурных интервалов стадий термолиза допированных форм

На кривых скорости изменения массы (ДТГ) допированных образцов фиксируется смещение максимумов стадий с увеличением количества допанта (Рис. 3.12). Максимумы I и II стадий смещаются в область больших температур, для крайнего твердого раствора от 95 до 140 °C. А максимумы III и IV стадий, наоборот, – в низкотемпературную область: для крайнего твердого раствора – от 300 до 270 °C и 400 до 370 °C, соответственно. Смещение I и II стадий, вероятно, связано с удалением протонсодержащих группировок при более высоких температурах и о большей силе связи протоногидратной подрешётки с кристаллической решёткой. Смещение максимумов III и IV стадий в область низких температур является общим свойством допированных оксидов и гетерополикислот. Вероятно, введение ванадия облегчает переход соседних атомов или ионов из основных позиций в возбужденное состояние, что, согласно теории порядок-беспорядок, понижает температуру разложения [138].



Рис. 3.12. Зависимости скорости изменения массы (ДТГ) от температуры образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ , в которых х: 0 (а); 0,10 (б); 0,30 (в); 0,40 (г); 0,48 (д).

Смещение I и II стадий с увеличением количества ванадия в твердой фазе в область больших температур свидетельствует о большей силе связи протоногидратной решётки с кристаллической решёткой (Табл. 3.10) [135].

**Таблица 3.10.** Температурные интервалы стадий термолиза допированных соединений.

х Стадия	0	0,10	0,30	0,40	0,48
I, II	24-240	24-240	24-220	24-200	24-190
III	260-380	250-300	180-290	200-300	200-260
IV	380-480	310-390	310-370	310-370	300-360
V	520-680	500-630	500-620	500-620	520-600

На кривых ДТА также фиксируется смещение диапазонов стадий (Рис. 3.13).



**Рис. 3.13.** Зависимости изменения теплового потока (ДТА) от температуры образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ , в которых х: 0 (а); 0,10 (б); 0,30 (в); 0,40 (г); 0,48 (д).

С увеличением количества V<sup>+5</sup> удаление ионов оксония из 16d позиций (I и II стадия) происходит при более высоких температурах и сопровождается большими энергетическими затратами, о чём свидетельствует большая площадь минимума при температурах 100-150 °C (Рис. 3.13). Переход ионов Sb<sup>+5</sup> из 16с в 16d позиции, наоборот, более выгоден (Рис. 3.13, III и IV стадии). Так, эндотермический минимум III стадии (300 °C) сдвигается в область меньших температур, его площадь уменьшается. А экзотермический максимум (370 °C), свидетельствующий о формировании фазы Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>5</sub>, смещается в низкотемпературную область с увеличением количества V<sup>+5</sup> в твердом растворе. В высокотемпературной области появляется экзотермический пик (600-630 °C) большой интенсивности, связанный с образованием двух новых фаз – Sb<sub>2</sub>O<sub>4,34</sub> и VSbO<sub>4</sub>.

Авторы [55, 100] указывают на то, что молекулы воды, удаляющиеся при разных температурах, участвуют в транспорте протонов и отражают протонпроводящие свойства материалов.

Для твердых растворов, в которых x<0,48, в процессе термолиза фиксируется такое же количество стадий (Рис. 3.12), потеря массы составляет от 18 до 22% относительно конечных продуктов разложения. С увеличением количества ванадия твердый раствор замещения (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>5</sub>(OH) · nH<sub>2</sub>O содержит меньшее количество воды в воздушно-сухом состоянии. Так, согласно данным термогравиметрии, n = 0,4 для крайнего твердого раствора замещения (x=0,48), n = 1,1 для ПСК [134, 135].

### 3.4.5 Состав образцов

С учетом данных термогравиметрии было определено количество адсорбированной воды в соединениях и предложены структурные формулы (Табл. 3.11). Исследуемые твердые растворы содержат меньшее количество адсорбированной воды.

**Таблица 3.11**. Структурные формулы допированных соединений, значения пикнометрической (ρ<sub>пикн.</sub>) и рентгеновской (ρ<sub>рент.</sub>) плотностей.

Значение х в	Структурная формула (в расчете	$ρ_{nuкh.}$ , $Γ/cm^3$	$ρ_{\text{peht.}}$ , $Γ/cM^3$
формуле	на два атома сурьмы)		
0	(H <sub>3</sub> O)Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH)·1,1H <sub>2</sub> O	3,85±0,01	4,52
0,10	$(H_{3}O)Sb_{1,90}V_{0,10}O_{5}(OH)\cdot0,7H_{2}O$	3,80±0,01	4,24
0,20	$(H_{3}O)Sb_{1,80}V_{0,20}O_{5}(OH)\cdot 0,8H_{2}O$	3,77±0,01	4,12
0,30	(H <sub>3</sub> O)Sb <sub>1,70</sub> V <sub>0,30</sub> O <sub>5</sub> (OH)·0,6H <sub>2</sub> O	3,72±0,01	4,07
0,40	(H <sub>3</sub> O)Sb <sub>1,60</sub> V <sub>0,40</sub> O <sub>5</sub> (OH)·0,5H <sub>2</sub> O	3,65±0,01	4,04
0,44	$(H_{3}O)Sb_{1,56}V_{0,44}O_{5}(OH)\cdot 0,2H_{2}O$	3,63±0,01	4,00
0,48	$(H_{3}O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_{5}(OH)\cdot 0,4H_{2}O$	3,60±0,01	3,94

Наблюдается уменьшение пикнометрической плотности образцов с увеличением количества допанта (Табл. 3.11), что связано с заполнением 16с позиций структуры ионами ванадия, которые имеют меньшую относительную атомную массу.

Рентгеновскую плотность находили по формуле 2.18. Например, для твердого раствора, в котором x=0,10, структурная формула без учета адсорбированной воды – (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,90</sub>V<sub>0,10</sub>O<sub>5</sub>(OH) (Табл. 3.11), следовательно, молярная масса составляет M = 365,5 г/моль, Z = 8, параметр решетки по данным рентгеновского анализа a = 10,343 Å (Табл. 3.5). Значение рентгеновской плотности для данного твердого раствора  $\rho_{pehr} = 4,24$  г/см<sup>3</sup> (Табл. 3.11).

Значения рентгеновской плотности превышали значения пикнометрической плотности, что характерно для поликристаллических соединений [76]. Однако с увеличением количества ванадия в твердой фазе также наблюдается уменьшение значений пикнометрической плотности.

#### 3.5 ИК-спектроскопия твердых растворов H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O

Согласно предложенным моделям структур допированных соединений, в образцах содержатся молекулы H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup> и H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, что подтверждают данные ИК-спектрокопии.

На ИК-спектрах ПСК и допированных форм можно выделить широкую сложную полосу поглощения в области 3700 - 2700 см<sup>-1</sup> (Рис. 3.14), которая отвечает вовлеченным в водородную связь валентным колебаниям vO–H гидроксид-ионов и молекул воды [138-140]. В данной области можно выделить два максимума (Рис. 3.14): при 3400 см<sup>-1</sup>, который относят к колебаниям молекул слабосвязанной воды, и при 3250 см<sup>-1</sup>, отвечающий за колебания гидроксид-ионов и молекул воды, возмущенных поверхностным полем кристаллической решетки [141, 142].



Рис. 3.14. ИК-спектры ПСК (a);  $H_2Sb_{1,90}V_{0,10}O_6 \cdot nH_2O$  (б);  $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$  (в).

Полоса поглощения при 3250 см<sup>-1</sup> с увеличением количества V<sup>+5</sup> смещается в область меньших частот (Рис. 3.14). Так, для крайнего твердого раствора (x=0,48) максимум полосы имеет значение 3200 см<sup>-1</sup> (Рис. 3.14). Согласно [25, 30, 134, 143-145], смещение частоты валентного колебания гидроксид-ионов в сторону низких частот (красное смещение коллективных симметричных колебаний) при возникновении водородной связи обусловлено силовой постоянной О-Н-связи. уменьшением самой  $V^{+5}$ уменьшает Следовательно, допирование ПСК ионами энергию взаимодействия протонов с анионами кислорода [ВО<sub>3</sub>]-октаэдра и, как следствие, приводит к ослаблению водородных связей в гексагональных каналах структуры.

В области деформационных колебаний на спектрах фиксируются две интенсивные полосы поглощения при 1400 и 1640 см<sup>-1</sup>, для ПСК – ещё при 1700 см<sup>-1</sup> (Рис. 3.14).

Сопоставляя частоты полос поглощения с литературными данными, можно заключить, что полоса поглощения при 1400 см<sup>-1</sup> соответствует деформационным колебаниям  $\delta(Sb(+5)OH)$ , полоса поглощения при 1640 см<sup>-1</sup> относится к деформационным колебаниям молекул воды. Интенсивность полосы при 1700 см<sup>-1</sup>, отвечающей деформационным колебаниям ионов оксония, с увеличением количества V<sup>+5</sup> уменьшается [97, 118]. Область деформационных колебаний менее чувствительна к образующимся различным по прочности водородным связям, чем область валентных колебаний, поэтому не наблюдается смещение полос деформационных колебаний в низкочастотную область [25, 140, 146].

Полосы поглощения при 770 см<sup>-1</sup> и 450 см<sup>-1</sup> отвечают валентным колебаниям v(Sb(+5)-O) [140]. Для допированных форм фиксируется небольшое смещение частот валентных колебаний v(Sb(+5)-O), не наблюдается появление дополнительных полос поглощения, отвечающих связям V-O. Отсутствие дополнительных полос подтверждает равномерное распределение ионов ванадия в структуре ПСК и схожесть области «отпечатков пальцев» связей V-O и Sb-O в сложных оксидах.

## Глава 4. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>•nH<sub>2</sub>O

В рамках работы использовали альтернативный метод исследования подвижности протонов в твердых растворах – на основе данных по кинетике ионного обмена H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> [147].

## 4.1 Особенности кинетики ионного обмена H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> твердых растворов H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O

4.1.1 Определение ионообменной ёмкости  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6$  п $H_2O$  при обмене  $H^+/Na^+$ 

На кривых ионного обмена H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> суспензии ПСК и допированных соединений раствором гидроксида натрия выделяются участки, на которых pH суспензии практически не изменяется и резко увеличивается. Завершение процесса ионного обмена наступает, когда наклон кривой ионного обмена совпадает с наклоном кривой холостого опыта (Puc. 4.1).



**Рис. 4.1.** Кривые ионного обмена  $H^+/Na^+$  образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ , содержащих различное количество ванадия.

Полученные данные позволили построить изотермы обмена (Рис. 4.2) и определить количество сорбированного вещества на единицу массы образца в состоянии равновесия Q<sub>e</sub> (Табл. 4.1.). Для этого из каждой точки кривой ионного обмена и кривой холостого опыта проводили перпендикуляры до оси n(NaOH) при постоянном значении pH (Puc. 4.1). Из определенной величины n(NaOH) кривой ионного обмена отнимали величину n(NaOH) кривой холостого опыта и таким образом находили количество NaOH, вошедшее в твёрдую фазу. Количество n(NaOH), оставшееся в жидкой фазе, считали равным количеству NaOH, найденному по данным кривой холостого Найденные n(NaOH) пересчитывали опыта. значения В единицы концентрации по формуле 2.9.



**Рис. 4.2.** Изотермы ионного обмена  $H^+/Na^+$  образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ .

Изотермы обмена имеют вид кривых сорбции микропористых образцов с относительно малой долей внешней поверхности [122]. С увеличением количества ванадия в образце происходит уменьшение ионообменной ёмкости (Табл. 4.1).

№ образца	X	Qe, мг-экв/г	D·10 <sup>13</sup> , м <sup>2</sup> /с
1	0	4,1	7,3
2	0,10	3,7	4,8
3	0,40	3,3	3,2
4	0,48	3,1	2,2

Таблица 4.1. Значения ионообменной ёмкости и коэффициентов взаимодиффузии H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> образцов H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O.

На рентгенограммах образцов после ионного обмена (Na<sup>+</sup> - формы) набор дифракционных (Рис. 4.3). присутствует максимумов удовлетворительно идентифицирующийся в рамках кубической сингонии, а анализ законов погасания рефлексов (h,k,l) свидетельствует о том, что Naформы допированных форм имеют структуру пирохлора, типа пространственная группа симметрии *Fd3m*.



Рис. 4.3. Рентгенограмма образца  $Na_{0,9}H_{1,1}Sb_{1,52}V_{0,48}O_6$   $\cdot nH_2O$ ; выделены рефлексы, принадлежащие фазе  $Na_3VO_4(*)$ .

С увеличением количества ионов Na<sup>+</sup> в пирохлорной фазе происходит перераспределение относительных интенсивностей между различными группами рефлексов. Изменения интенсивности рефлексов с нечетными индексами для исследуемых образцов могут быть обусловлены величиной атомного фактора рассеяния рентгеновских лучей атомами натрия, которые заполняют 16d позиции структуры типа пирохлора. Вместе с тем в сильнощелочных растворах наблюдаются рефлексы малой интенсивности, которые принадлежат фазе Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> [82, 148].

С учетом рентгеновских данных о сохранении симметрии катионита при ионном обмене перераспределение интенсивностей однозначно свидетельствует о том, что с увеличением количества ионов металлов в твердой фазе меняется структурная амплитуда пирохлорной фазы, а следовательно, изменяется и базис элементарной ячейки.

Таким образом, ионный обмен реализуется путем взаимной диффузии ионов металлов внутрь кристаллической структуры образцов и ионов водорода – из неё. Это приводит к образованию твердых растворов замещения Na<sub>α</sub>H<sub>2-α</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O без нарушения локальной электронейтральности и симметрии кристаллической структуры.

Величина максимальной ионообменной ёмкости при обмене H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> с введением большего количества ванадия уменьшается, что, вероятно, связано с уменьшением размера гексагональных каналов структуры (Табл. 3.5). Вместе с тем наблюдается смещение полос валентных колебаний OH-групп в сторону низких частот, что связано с изменением силы связи протонов с [BO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> - октаэдром. В [77, 108, 122] показано, что при образовании одиночными протонами гидроксильных групп ионообменная емкость должна уменьшаться, так как протоны в OH<sup>-</sup> группах не участвуют в ионном обмене.

### 4.1.2 Механизм ионного обмена $H^+/Na^+$ в $H_2Sb_{2-x}V_xO_6$ · $nH_2O$

Ионный обмен протекает в определённом временном интервале, что свидетельствует о диффузионных процессах замещения протонов на ионы натрия (Рис. 4.4). В начальный момент добавления раствора гидроксида натрия фиксируется резкое увеличение pH суспензии, обусловленное увеличением концентрации щелочи (Рис. 4.4). С течением времени pH уменьшается и выходит на равновесные значения.



Рис. 4.4. Релаксация величины pH после добавления раствора NaOH к суспензии  $H_2Sb_{1,60}V_{0,40}O_6\cdot nH_2O$ , где F – степень завершенности ионного обмена  $H^+/Na^+$ .

Для выявления влияния внешнего массопереноса на кинетику ионного обмена  $H^+/Na^+$  в допированных соединениях были построены зависимости -ln(1-F) = f(t) (Рис. 4.5).



**Рис. 4.5.** Зависимость  $-\ln(1-F)$  от времени ионного обмена  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ ; пунктирная линия – линейная аппроксимация при F<0,3.

В начальный момент времени обмена (при малых значениях F<0,3) для всех исследуемых ионов экспериментальные точки хорошо укладываются на линейную зависимость, что свидетельствует о том, что в этом интервале замещений большое влияние оказывает внешний массоперенос (Рис. 4.5). Отклонение этой зависимости от линейности при F>0,3 свидетельствует о реализации внутризернового механизма диффузии. В этом случае кинетические кривые описываются уравнением Бойда [66, 149, 150].

На рис. 4.6. представлены зависимости степени замещения F от времени t для H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>, на которых можно выделить 2 участка. Прямая зависимость степени завершенности процесса от времени при 0 < F < 0,3 отражает диффузию ионов в твёрдом теле через небольшой слой продукта. Изменение наклона прямой (при F>0,3) свидетельствует об уменьшении скорости ионного обмена, протекание ионного обмена затруднено вследствие большой толщины слоя продукта [122, 124].



**Рис. 4.6.** Зависимость степени замещения F от времени ионного обмена образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ .

Как показывают экспериментальные данные, кинетические зависимости степени замещения, построенные в координатах Bt = f(t), представляют собой прямые (Рис. 4.7) с различным углом наклона, свидетельствующим о реализации в образцах внутризерновой диффузии.

Коэффициенты взаимодиффузии (Табл. 4.1), рассчитанные по формуле 2.22, уменьшаются с увеличением количества ванадия в образце.



**Рис. 4.7.** Зависимость кинетического коэффициента Bt от времени ионного обмена образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ .

По-видимому, процесс ионного обмена идёт по следующему механизму: на первой стадии – сорбция ионов по поверхности кристалла и замещение H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> на ионы натрия; на второй стадии происходит транспорт щелочных ионов по каналам кристаллической решётки внутрь зерна и статистическое заполнение ими 16d позиций. Протоны и ионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> путём обратного транспорта переходят в раствор и вступают в реакцию с OH<sup>-</sup>-группами, что не приводит к существенному изменению pH.

Ионы натрия относятся к сильно поляризующим катионам и в растворе стремятся окружить себя молекулами воды. В больших каналах такие ионы перемещаются, главным образом перескакивая от одной временной ассоциации с молекулами воды к другой. Такой механизм кажется более вероятным, чем движение всего гидратного комплекса. Одновременно аналогичным образом перемещаются молекулы воды. Следовательно, данные по кинетике ионного обмена H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> подтверждают высокую подвижность протонсодержащих группировок, которые находятся в

гексагональных каналах структуры типа пирохлора. Увеличение количества ванадия в 16с позициях приводит к уменьшению размера сечения канала (Табл. 3.5) и изменению взаимодействия протонсодержащих группировок с каркасом структуры, что затрудняет обмен H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>. Вероятно, лимитирующей стадией ионного обмена является вторая стадия – транспорт протонов и ионов натрия по каналам структуры.

### 4.2 Протонная проводимость твердых растворов H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O

## 4.2.1 Диэлектрические характеристики твердых растворов H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O

Годограф импеданса измерительной ячейки для температуры 25 °C и RH = 58% представляет собой слегка вытянутую полуокружность и прямую линию под небольшим углом к оси абсцисс (Рис. 4.8). Это свидетельствует о наличии процессов релаксации заряда, протекающего вблизи электродов (низкочастотная область), преимущественно в прослойках (низко- и среднечастотная область) и в самих частицах (высокочастотная область).



Рис. 4.8. Годограф импеданса образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6$ ·n $H_2O$ .

Увеличение количества ионов ванадия приводит к сдвигу полуокружностей и к уменьшению их радиусов, что свидетельствует об увеличении проводимости образцов (Рис. 4.8).

По данным действительной Z' и мнимой Z" части импеданса определили диэлектрические характеристики и протонную проводимость по формулам 2.24 -2.26, 2.28, 2.29.

Согласно ряду работ [71, 100, 151], перенос заряда в ПСК осуществляется протонсодержащими группировками при участии ионов кислорода октаэдров [SbO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Вклад электронной составляющей в общую проводимость оказывается несущественным (на несколько порядков меньше) [151-153]. В допированных соединениях ионы V<sup>+5</sup> не содержат валентных электронов, так же, как и ионы сурьмы Sb<sup>+5</sup>, поэтому электронная составляющая незначительна.

Изовалентное допирование влияет на диэлектрические характеристики ПСК. На зависимости  $\varepsilon'$  от частоты (Рис. 4.9) можно выделить две области: низкочастотную, характеризующуюся большими значениями  $\varepsilon'$  (>10<sup>5</sup>), и высокочастотную, характеризующуюся уменьшением значений  $\varepsilon'$  до некоторой постоянной величины.



**Рис. 4.9.** Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от логарифма частоты образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6$ ·n $H_2O$ .

С ростом частоты значения  $\varepsilon'$  уменьшаются на несколько порядков по причине смещения зарядов внутри частиц под воздействием поля и образования макродиполей. При этом для допированных соединений большие значения  $\varepsilon'$  сохраняются при больших значениях частоты, что свидетельствует о большей подвижности заряженных частиц.

Значения мнимой части диэлектрической проницаемости ε" В диапазоне частот  $10^2$ - $10^3$  Гц резко уменьшаются с  $4 \cdot 10^5$  до  $4 \cdot 10^3$  (Рис. 4.10).  $(10^3 - 10^6)$ При дальнейшем увеличении частоты Гц) изменение є" Ha ε" слабо незначительное. зависимости от частоты выражен релаксационный максимум на частоте релаксации (для x=0,48 максимум при f = 12,6 КОм) (Рис. 4.10).



**Рис. 4.10.** Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от логарифма частоты образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6$  nH<sub>2</sub>O.

Релаксационные максимумы на зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь tg $\delta$  от частоты отчетливо видны при больших резонансных частотах по сравнению с предыдущей зависимостью: для x=0,48 при f = 500 КОм (Рис. 4.11). При увеличении количества допанта наблюдается смещение максимумов в область больших частот, что свидетельствует об уменьшении времени релаксации.



**Рис. 4.11.** Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от логарифма частоты для  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6\cdot nH_2O$ .

Увеличение  $lg\sigma$  при небольших частотах (Рис. 4.12) может быть связано с образованием в приэлектродной области и на границах частиц объемного заряда, а постоянное значение проводимости при частотах от  $10^3$  до  $10^6$  Гц соответствует протонной проводимости частиц. По высокочастотному участку на зависимости  $lg\sigma$  от частоты были найдены значения протонной проводимости частиц (Рис. 4.12).



**Рис. 4.12.** Зависимость удельной проводимости от логарифма частоты образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6$  n $H_2O$ .

При комнатной температуре (25±2°С) значения протонной проводимости монотонно возрастают с увеличением количества допанта (Рис. 4.13). На зависимости можно выделить две области – плато при 0,10<x<0,30 и возрастание значений проводимости в интервале 0,40<x≤0,48.

99

Протонная проводимость крайнего твёрдого раствора  $(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH)\cdot 0,4H_2O$  имеет наибольшее значение и составляет 66 мСм/м.



**Рис. 4.13.** Зависимость удельной проводимости от содержания ионов ванадия (x в  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6\cdot nH_2O$ ).

По-видимому, В составе образцов, В которых  $0,40 \le x \le 0,48$ протонсодержащие группировки, более прочно связанные с кристаллической решеткой (Табл. 3.10), делают транспорт протонов более направленным [25, 30].

## 4.2.2 Протонная проводимость образцов в зависимости от относительной влажности

Годографы импеданса для образцов, полученные при различных значениях относительной влажности (RH), состоят из полуокружности в высокочастотной области и прямой линии в низкочастотной. На рис. 4.14 образца  $(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH)\cdot 0,4H_2O.$ приведены данные для С увеличением относительной влажности полукруг сдвигается В высокочастотную область (Рис. 4.14). Величину удельной проводимости образцов при различных RH нашли экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений и построили зависимость проводимости от RH (Рис. 4.15).



**Рис. 4.14.** Годографы импеданса образца (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O при различных относительных влажностях.



**Рис. 4.15.** Зависимость проводимости от относительной влажности образца (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O.

В полулогарифмических координатах наблюдается прямопропорциональная протонной проводимости зависимость OT относительной влажности, что связано с высокой степенью гидратации исследуемых образцов. Такой вид зависимости проводимости OT относительной большинства влажности характерен для гетерополикислот [126]. На рис. 4.14 и 4.15 приведены данные для образца (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O, обладающего наибольшей проводимостью (Рис. 4.13). Для твёрдых растворов, в которых x<0,48, зависимость проводимости от относительной влажности имеет аналогичный вид.

# 4.2.3 Протонная проводимость крайнего твердого раствора замещения при низких температурах

На рис. 4.16 приведены годографы импеданса образца (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O при низких температурах. При уменьшении температуры увеличивается диаметр полукруга.



**Рис. 4.16.** Годографы импеданса образца  $(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH)\cdot 0,4H_2O$  при различных температурах.

Сохранение вида зависимости Z''=f(Z') в рассматриваемом интервале температур свидетельствует о реализации одной и той же эквивалентной схемы для описания транспорта протонов.

Для описания протонпроводящих свойств применили к исследуемой неорганической системе микрогетерогенную модель, с помощью которой описаны структура и свойства различных ионитов [154, 155]. Считали, что дисперсный образец состоит из частиц твердого раствора, разделенных прослойками, в которых находятся молекулы слабосвязанной воды. На рис. 4.17 представлена эквивалентная схема, на которой сопротивление  $R_1$  и емкость  $C_1$  соответствуют диэлектрическим параметрам прослойки, находящейся между зернами, резистор  $R_2$  отвечает проводимости зерен. Емкость конденсатора  $C_2$  является геометрической емкостью ячейки с образцом и вносит вклад преимущественно при высоких частотах. Ёмкость конденсатора  $C_3$  отнесена к поляризации блокирующих электродов, и при экстраполяции годографа импеданса на ось активных сопротивлений, при больших частотах, ее вклад в импеданс можно не учитывать.



**Рис. 4.17.** Эквивалентная схема ячейки с образцом, где R<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> – сопротивление и ёмкость межзёренного пространства; R<sub>2</sub> - сопротивление частиц; C<sub>2</sub> – геометрическая ёмкость ячейки с диэлектриком; C<sub>3</sub> – приэлектродная ёмкость.

Апроксимация полученных годографов импеданса образцов для низких температур при подобранных параметрах R<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> дает хорошее совпадение (Рис. 4.18, Табл. 4.3.).



**Рис. 4.18.** Экспериментальные (синие точки) и расчетные (зелёная линия) годографы импеданса образца (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O при температуре -40 °C.

При низких температурах  $R_1 > R_2$ ,  $C_1 > C_2$ , что можно объяснить «замораживанием» молекул воды в «прослойках». Это ограничивает перемещение протонов в пределах размера зерен, что обуславливает образование макродиполей и увеличивает емкость образца [156]. Проводимость в прослойках оказывается существенно меньше, чем в объеме зерен.

С увеличением температуры наблюдается понижение сопротивлений и увеличение емкостей (Рис. 4.18, Табл. 4.3).

**Таблица 4.3.** Электрические параметры эквивалентной схемы  $R_1$ ,  $C_1$ ,  $R_2$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , описывающие изменение импеданса в широком интервале частот образца (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O при низких температурах.

T, °C	R <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup> , Ом	R <sub>2</sub> ·10 <sup>4</sup> , Ом	$C_1 \cdot 10^{-11}, \Phi$	$C_2 \cdot 10^{-12}, \Phi$	$C_3 \cdot 10^{-9}, \Phi$
-45	10,5	1,08	3,0	2,0	7,0
-40	6,15	0,70	3,0	2,0	9,0
-35	4,05	0,65	3,0	6,5	9,0
-25	2,13	0,56	2,0	6,5	9,0

## 4.2.4 Диэлектрическая проницаемость (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O при низких температурах

С практической точки зрения большой интерес представляют проводники, которые обладают протонные высокими значениями температурах. Поэтому проводимости при низких диэлектрические определены характеристики крайнего твердого были для раствора замещения, который имеет наибольшую протонную проводимость (Рис. 4.13).

Исследования проводили при низких температурах, что позволило уменьшить вклад сквозной проводимости поверхности частиц в общую проводимость. Для определения энергии активации протонов внутри зерен и

влияния допирования на протонную проводимость исследовали диэлектрические параметры.

При низких частотах на зависимости  $\varepsilon'$  от частоты релаксационная большому поляризация приводит К значению диэлектрической проницаемости, однако с ростом частоты подвижные ионы перестают успевать за изменениями направления поля и наблюдается уменьшение значений є'. Такой вид зависимости можно объяснить смещением зарядов внутри частиц под воздействием поля и образованием макродиполей. приводит к возрастанию значений Увеличение температуры ε' В низкочастотной области (Рис. 4.19) в связи с увеличением концентрации Такие изменения ε' протонов. от частоты при низких подвижных температурах характерны для дисперсных ионных проводников [1, 156].



**Рис. 4.19.** Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от температуры образца ( $H_3O$ )Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O.

При наложении поля протоны в допированном соединении более подвижны, что подтверждается данными частотных зависимостей мнимой части  $\varepsilon$ " диэлектрической проницаемости (Рис. 4.20). При низких частотах наблюдается монотонное уменьшение значений  $\varepsilon$ ", после чего на зависимостях  $\varepsilon$ " от частоты фиксируются максимумы, что можно объяснить реализацией при этих частотах релаксационных процессов, связанных с

транспортом протонов в частице. С увеличением температуры максимум сдвигается в высокочастотную область, это свидетельствует о большей подвижности протонов.



Рис. 4.20. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от температуры образца ( $H_3O$ )Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O.

Более отчетливо релаксационные максимумы видны на зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  от частоты (Рис. 4.21).



**Рис. 4.21.** Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры образца (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O.

При увеличении температуры наблюдается такое же смещение максимумов в область больших частот (Рис. 4.21). Однако максимумы имеют большую ширину, что может быть связано с наличием нескольких времен

релаксации протонов. Для подтверждения данного предположения были построены зависимости электрического модуля от частоты с помощью соотношения 2.27 [157, 158].

На зависимостях M" от частоты фиксируются максимумы (Рис. 4.22), которые с увеличением температуры смещаются в область больших частот. С учетом координат максимумов зависимости были перестроены в M"/M"max от lg(f/fmax) (Рис. 4.23).



Рис. 4.22. Зависимость мнимой части электрического модуля от логарифма частоты при различных температурах образца (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O.



**Рис. 4.23**. Изменение M''/M''max от lg(f/fmax) при различных температурах образца (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O.

Полученные кривые имеют одинаковую форму при различных температурах с близкой полушириной равной  $\delta(lg(f/fmax)) = 1,6 \pm 0,2$  (Рис. 4.23) и отличной от величины дебаевского максимума  $\delta(lg(f/fmax)) = 1,14$  [159]. Уширение свидетельствует о наличии нескольких времен релаксации протонов, что обусловлено различными размерами частиц.

На зависимости lgσ от частоты при различных температурах можно выделить два участка (Рис. 4.24): низко- и среднечастотный, на котором наблюдается увеличение проводимости с ростом частоты, что может быть связано с образованием в приэлектродной области и на границах частиц объемного заряда, и высокочастотный, характеризующийся частотно независимым плато, которое соответствует протонной проводимости частиц.



**Рис. 4.24.** Зависимость удельной проводимости от логарифма частоты при различных температурах образца (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O.

Увеличение проводимости при небольших частотах может быть связано с образованием в приэлектродной области и на границах частиц объемного заряда, а постоянное значение проводимости при частотах от 10<sup>3</sup> до 10<sup>6</sup> Гц соответствует протонной проводимости частиц. Значения протонной проводимости частиц при различных температурах были найдены по высокочастотному участку на зависимости 1go от частоты (Puc. 4.24).
Логарифмическая зависимость проводимости от обратной температуры (Рис. 4.25) представляет собой прямую линию с меньшим углом наклона по сравнению с ПСК, что характерно для допированных оксидных соединений [80]. Значение энергии активации составляет 30±2 КДж/моль, что меньше энергии активации проводимости протонов ПСК, которая, согласно [71, 100], равна 50 КДж/моль.



Рис. 4.25. Зависимость логарифма удельной проводимости (а) и логарифма частоты lgfmax, при котором фиксируется максимум на кривой tg $\delta$  (б), от обратной температуры образца (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>1,52</sub>V<sub>0,48</sub>O<sub>5</sub>(OH)·0,4H<sub>2</sub>O.

°C Повышение температуры -55 до 25 °C приводит ОТ К экспоненциальному возрастанию проводимости частиц И смещению максимумов на кривой tgδ от частоты (Рис. 4.21) в область больших частот, что обусловлено улучшением транспортных свойств протонов внутри частиц. Значение энергии активации, определенное по зависимости логарифма частоты, при котором фиксируется максимум на кривой tgo (Puc. 4.25, б), от обратной температуры совпадает с энергией активации проводимости.

## 4.3 Механизм транспорта протонов в ПСК, допированной ионами

## ванадия

Наиболее распространенным механизмом транспорта заряда В конденсированных протонных скоррелированный системах является транспорт протонов вдоль определенной цепи «водородных связей». В гидратных системах возможны катионный и анионный механизмы транспорта протонов [134].

При рассмотрении механизма транспорта протонов в твердых растворах H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O считали:

- протон как атом, лишенный электронной оболочки, не может свободном Он существовать В виде. захватывается электроотрицательным атомом кислорода октаэдров [ВО<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. При этом протон, попадая в электронную оболочку атома кислорода, уменьшает его размеры с образованием группы OH- (r(O-2) = 0,14 нм, r(OH-) = 0,137 нм) [160]. Связь протон-кислород более слабая, чем в ионе гидроксила OH<sup>-</sup>, а так как связь кислорода с решеткой прочнее, чем у водорода, последний мигрирует через кристалл в виде отдельного протона, а не как ион  $OH^-$  или  $H_3O^+$  [160]. Диаметр гексагональных каналов исследуемых твердых растворов в несколько раз больше размеров молекул воды, ионов оксония и гидроксид-ионов (Табл. 3.5);
- в молекулах воды, участвующих в водородных связях, ослабевают ковалентные связи. По разным неэмпирическим оценкам атом кислорода молекулы воды имеет частичный отрицательный заряд, а атомы водорода, соответственно, частичный положительный [24].

В ПСК содержатся сурьмяные октаэдры кислотной природы, в каналах расположены ионы оксония и молекулы воды (Табл. 3.7), поэтому реализуется катионный механизм транспорта протонов [57].

В допированных соединениях помимо сурьмяных октаэдров содержатся ванадиевые октаэдры, которые проявляют амфотерные свойства.

Так, для метаванадиевой кислоты возможны две формы существования кислотная  $HVO_3$  и основная  $VO_2(OH)$ . Поэтому октаэдр, содержащий ион ванадия, обладает более основными свойствами по сравнению с сурьмяным (Рис. 1.8). Одним из возможных механизмов транспорта протона может быть анионный механизм переноса (Рис. 4.26).



**Рис. 4.26.** Анионный механизм протонного транспорта в твердых растворах замещения  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ .

При анионном механизме транспорт протонов может быть реализован при участии ОН-группировок октаэдров, в центре которых находится  $V^{+5}$ . Меньшая протоноакцепторная способность атомов ванадия приводит к большему отрицательному заряду на кислороде, который находится в 48f позиции (Рис. 1.8). Для нейтрализации этого заряда протон от молекулы воды, расположенной в гексагональном канале структуры типа пирохлора, перемещается к кислороду октаэдра (Рис. 4.26, стадия 1), для этого молекула воды разворачивается (Рис. 4.26, стадия 2). Для компенсации заряда молекулы воды происходит перемещение протона от сурьмяного октаэдра (Рис. 4.26, стадия 3). Дальнейшее движение протона осуществляется путем перескока на молекулу воды с образованием иона оксония (Рис. 4.26, стадии 4,5).

Катионный механизм в твёрдых растворах H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O может быть реализован согласно схеме, представленной на рис. 4.27.



**Рис. 4.27.** Катионный механизм транспорта протонов в допированных соединениях, где В – центр октаэдра (B = V, Sb).

Для нейтрализации отрицательного заряда октаэдра  $[BO_3]^-$  ион оксония, находящийся в 16d позициях, поворачивается таким образом (Рис. 4.27, стадия 1), что один из протонов оказывается вовлеченным в водородную связь (Рис. 4.27, стадия 2). Для уменьшения общей энергии системы протон перескакивает к кислороду, находящемуся в 48f позиции (Рис. 4.27, стадия 3). Дальнейший транспорт становится возможным благодаря отрыву протона от кислорода, находящегося в 48f позициях, и вращению ионов оксония вокруг оси C<sub>3</sub>. Введение большего количества ванадия приводит к уменьшению расстояния между октаэдрами (Табл. 3.5) и, вероятно, к уменьшению времени перескока протона (Рис. 4.27, стадия 2), что приводит к уменьшению энергии активации и росту протонной проводимости. Кроме того, допирование ионами ванадия приводит к неэкивалентности протонсодержащих групп в твердых растворах: в случае, когда в центре октаэдра находится ион ванадия, кислород, находящийся в 48f позициях, несёт больший отрицательный заряд, что увеличивает скорость перестройки иона оксония и перескока протона (Рис. 4.27, стадия 2). Вместе с тем, такие октаэдры должны труднее отдавать протон молекуле воды (Рис. 4.27, стадия 3), что подтверждают данные по ИК-спектроскопии (Рис. 3.14): увеличение площади полос поглощения в области, отвечающей валентным колебаниям ОН-связи.

По данным термогравиметрии протонсодержащие группировки в допированных соединениях удаляются при более высоких температурах (Табл. 3.10), поэтому также вероятно движение протона по кислородам октаэдра.

Допирование изменяет электроотрицательность атомов кислорода октаэдров структуры типа пирохлора, между которыми перемещается протон, что приводит к усилению одних и ослаблению других Н-связей в системе. Увеличение протонной проводимости в допированных соединениях ростом концентрации ванадия и уменьшение энергии с активации свидетельствуют о влиянии кооперативных процессов на транспорт протонов [138]. Анионный механизм, который реализуется с участием ванадиевых октаэдров и молекул воды, находящихся в 8b позициях, может переходить в катионный с участием ионов оксония и сурьмяных и ванадиевых октаэдров.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В широком интервале концентраций в рамках структуры типа пирохлора были синтезированы образцы ПСК, допированные ионами ванадия. Показано, что введение ионов ванадия приводит к изменению структурных параметров соединений и к увеличению значений протонной проводимости.

2. Установлено, что полученные твердые растворы имеют структурную формулу (H<sub>3</sub>O)Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>5</sub>(OH)·nH<sub>2</sub>O, где  $0 < x \le 0,48$ , при этом ионы ванадия замещают ионы сурьмы и располагаются в 16с позициях структуры типа пирохлора.

3. Показано, что твердые растворы замещения обладают ионообменными свойствами. Ионообменная емкость при замещении H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> для крайнего твердого раствора составляет 3,1 мг-экв/г, а коэффициент взаимодиффузии – 2,2·10<sup>-13</sup> м<sup>2</sup>/с, что свидетельствует о высокой трансляционной подвижности протонов в этих соединениях.

4. Установлено, что с увеличением количества ионов ванадия в твердых растворах протонная проводимость растет вследствие изменения энергии взаимодействия протонсодержащих группировок с  $[BO_3]^-$  - октаэдрами, где B = V, Sb, формирующими каркас структуры. Для крайнего твёрдого раствора  $(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH)\cdot0,4H_2O$  протонная проводимость составляет 66 мСм/м при 25 °C и RH = 58%, а энергия активации проводимости – 30 КДж/моль.

5. Показано, что транспорт протонов осуществляется путем их скоррелированного переноса по системе водородных связей, образованных молекулами воды и анионами кислорода октаэдров ([BO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, где B = V, Sb) структуры типа пирохлора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стенина, И.А. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты / И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, №3. – С. 241-251.

 Макарова, И.П. Суперпротоники — кристаллы с перестраивающимися водородными связями / И.П. Макарова // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, вып. 3. – С. 432-439.

3. Pimentel, G.C. The hydrogen bond / G.C. Pimentel, A.L. McClellan // San Francisco: W.H. Freeman and Co, 1960. – 475 p.

4. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела: т. 1 / А.К. Иванов-Шиц,
И.В. Мурин. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2000. – 616с.

5. Водородная связь / отв. ред. Н.Д. Соколов. – М.: Наука, 1981. – 288 с.

 Пиментел, Дж. Водородная связь / Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан; пер. с англ. М.О. Буланина, Г.С. Денисова, Д.Н. Щепкина; под ред. В.М. Чулановского. – М.: Мир, 1964. – 463с.

7. Марцинкевич В.В. Изучение влияния катионного и протонного замещения на электротранспортные и структурные свойства дигидрофосфата цезия: Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21 : Новосибирск, 2014. – 121с.

Boysen D.A. Superprotonic solid acids: Structure, Properties and Applications.
 Degree of Doctor of Philosophy. – Pasadena, California : Institute of Technology,
 2004. – 172p.

9. Kreuer, K.D. On the complexity of proton conduction phenomena / K.D. Kreuer // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136–137. – P. 149-160.

10. Bernal, J.D. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions / J.D. Bernal, R.H. Fowler // The Journal of Chemical Physics. – 1933. – V. 1. – P. 515-548.

11. Chisholm, C.R.I. High-temperature phase transitions in  $K_3H(SO_4)_2$  / C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 2001. – V. 145. – P. 179-184.

12. Structural phase transition, ionic conductivity, and dielectric investigations in  $K_3H(SO_4)_2$  single crystals / R.H. Chen, et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2002. – V. 64. – P. 553-563.

Ярославцев, А.Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах /
 А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 1997. – Т.66, №7. – С. 641-656.

14. Clearfield, A. Inorganic ion exchange materials / A. Clearfield. – Boca Raton,Fl : CRC Press. Inc, 1982. – 304 p.

15. Баранов, А.И. Критическое поведение долговременной диэлектрической релаксации в новом классе протонных стекол / А.И. Баранов, О.А. Кабанов, Л.А. Шувалов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1993. – Т. 58, №7. – С. 542-546.

16. Singer, S.J. The fluid mosaic model of the structure of cell membranes /
S.J. Singer, G.L. Nicolsen // Science. – 1972. – 175(4023). – P. 720-731.

17. Dippel, Th. Proton transport mechanism in concentrated aqueous solutions and solid hydrates of acids / Th. Dippel, K.D. Kreuer // Solid State Ionics. – 1991. – V. 46. – P. 3-9.

18. Lassegues, J.C. Neutron scattering study of the proton dynamics in aqueous solutions of sulphuric acid and caesium sulphate / J.C. Lassegues, D. Cavagnat // Molecular Physics. – 1989. – V. 68,  $N_{2}$  4. – P. 803-822.

19. Kreuer, K.D. Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state? / K.D. Kreuer // Solid State Ionics. – 1997. – V. 94, Issues 1-4. – P. 55-62.

20. Yaroslavtsev, A.B. Proton mobility in the solid inorganic hydrates of acids and acid salts / A.B. Yaroslavtsev, D.L. Gorbatchev // Journal of Molecular Structure. – 1997. – V. 416. – P. 63-67.

21. Ярославцев, А.Б. Перфторированные ионообменные мембраны /
А.Б. Ярославцев // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2013. –
Т. 55, № 11. – С. 1367-1392.

22. Weidemann, E. G. Field-dependent Mechanism of Anomalous Proton Conductivity and the Polarizability of Hydrogen Bonds with Tunneling Protons / E. G. Weidemann, G. Zundel // Zeitschrift fur Naturforschung A. – 1970. – V. 25,
№ 5. – P. 627-634.

23. Chochliouros, I. Transport properties in a hydrogen-bonded chain model including dipole-dipole interactions / I. Chochliouros, J. Pouget // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1995. – V. 7,  $N_{2}$  46. – P. 8741-8756.

24. Бедняков, А.С. Образование заряженных фрагментов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> при согласованном перемещении протонов в кластерах воды / А.С. Бедняков, Ю.В. Новаковская // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 9. – С. 1358-1367.

25. Бородин, Ю.В. Низкотемпературное нанолегирование протонированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> одновалентными ионами / Ю.В. Бородин // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85, № 1. – С. 109-113.

26. Моделирование процессов в топливных элементах на основе сульфокислотных мембран и кластеров платины / Т.С. Зюбина [и др.] // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, №8. – С. 878-884.

27. Dielectric Relaxation: A New Technique to Study Protonic Transfer in Superionic Conductors / J.C. Badot, et al. // Solid State Ionics. – 1988. – V. 28-30.
– P. 1617-1622.

28. Howe, A.T. Studies of layered uranium(VI) compounds. I. High proton conductivity in polycrystalline hydrogen uranyl phosphate tetrahydrate / A.T. Howe, M.G. Shilton // Journal of Solid State Chemistry. – 1979. – V. 28. – P. 345-361.

29. Самгин, А.Л. Прыжковая миграция протонов в оксидах типа рутила в поле резонансного лазерного излучения при комнатных температурах / А.Л. Самгин, А.Н. Езин // Письма в журнал технической физики. – 2014. – Т. 40, Вып. 6. – С. 42-49.

30. Анимица И.Е. Высокотемпературные протонные проводники на основе перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки: Дис. ... доктора хим. наук : 02.00.04 : Екатеринбург, 2011. – 296 с.

31. Резницкий, Л.А. Химическая связь и превращения оксидов / Л.А. Резницкий // М. : Изд-во МГУ. – 1991. – 168с.

32. Моделирование протонного транспорта в ортоиодной и ортотеллуровой кислотах и их солях / Т.Е. Зюбина [и др.] // Электрохимия. – 2003. – Т.39, № 4. – С. 414-424.

33. Ярославцев, А.Б. Протонная проводимость неорганических гидратов /
А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 1994. – Т.63. – С. 449-455.

34. Vibrational Spectra and Structure of  $H^+(H_2O)_n \beta$ -alumina / Ph. Colomban, et al. // The Journal of Chemical Physics. – 1977. – V. 67, No 11. – P. 5244-5251.

35. Baffier, N. Conductivity of  $\beta''$  and ion rich  $\beta$  alumina. I. H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> compounds / N. Baffier, J.C. Badot, Ph. Colomban // Solid State Ionics. – 1980. – V. 2, Issue 2. – P. 107-113.

36. Hellner, E. The garnet-like cyanide framework of ammonium ferrocyanide hydrate with a channel system for ionic conductivity / E. Hellner, E. Koch // Acta Crystallographica Section B. – 1982. – V. 38. – P. 376-379.

37. Ярославцев, А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов / А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2016. – Т. 85, № 11. – С. 1255-1276.

Чеботин, В.Н. Электрохимия твердых электролитов / В.Н. Чеботин,
 М.В. Перфильев // М. : Химия. – 1978. – 312с.

Дамаскин, Б.Б. Основы теоретической электрохимии / Б.Б. Дамаскин,
 О.А. Петрий // М.: Высшая школа. – 1978. – 239с.

40. Silletta, E.V. Unusual Proton Transfer Kinetics in Water at the Temperature of Maximum Density / E.V. Silletta, M.E. Tuckerman, A. Jerschow // Physical Review Letters. – 2018. – V. 121, №7. – 076001.

41. Reau, M.J. Characteristic properties of new solid electrolytes / M.J. Reau,
I. Portier, A. Levasseur // Materials Research Bulletin. - 1978. - V. 13. P. 1415-1423.

42. Воронов, В.Н. Ионная подвижность и свойства соединений ABX<sub>3</sub> типа перовскита: препринт №000Ф / В.Н. Воронов // Красноярск: Институт физики СО РАН. – 2006. – 64с.

43. Строева, А.Ю. Электропроводность перовскитов La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Sc<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>(x = 0.003-0.47) в окислительных и восстановительных атмосферах / А.Ю. Строева, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, Вып. 8. – С. 1473-1478.

44. Photocatalytic activity of Fe-modified bismuth titanate pyrochlores: Insights into its stability, photoelectrochemical, and optical responses / W. Ragsdale, et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – V. 180. – P. 442–450.

45. Краснов, А.Г. Протонная проводимость в In, Mg-допированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора / А.Г. Краснов, М.М. Пискайкина, И.В. Пийр // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24, №5. – С. 687-692.

46. Influence of sintering methods on microstructure and ionic conductivity of  $La_{1,95}Sr_{0,05}Zr_2O_{6,95}$  synthesized by co-precipitation / D. Huo, et al. // Solid State Ionics. – 2015. – V. 278. – P. 181–187.

47. Уваров, Н.Ф. Ионный перенос в твердых телах / Н.Ф. Уваров // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22. – С. 339-345.

48. Захарьевич, Д.А. Строение и превращения при нагревании полисурьмяной кислоты, модифицированной фосфором // Д.А. Захарьевич, В.А. Бурмистров // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 10. – С. 1626-1629.

49. Лупицкая, Ю.А. Ионная проводимость антимонатов-вольфраматов калия с частичным замещением К<sup>+</sup> на Na<sup>+</sup> или Li<sup>+</sup> / Ю.А. Лупицкая, В.А. Бурмистров // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 9. – С. 998-1002.

 Искакова, А.А. Влияние катионного допирования на ионную проводимость нитрата рубидия / А.А. Искакова, Н.Ф. Уваров, Б.Б. Бохонов // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 584-588. 51. Чеботин, В.Н. Физическая химия твердого тела / В.Н. Чеботин. – М.: Химия. – 1982. – 319 с.

52. Бурмакин, Е.Н. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов / Е.Н. Бурмакин // М.: Наука. – 1992. – 264с.

53. Шехтман Г.Ш. Катионная проводимость твёрдых электролитов с каркасными структурами: Дис. ... доктора хим. наук: 02.00.05 : Екатеринбург, 2015. – 294с.

54. Кочетова, Н.А. Протонная проводимость твердых растворов Ва<sub>2</sub>(In<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Н.А. Кочетова, И.В. Алябышева, И.Е. Анимица // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 9. – С. 994–998.

55. Composition and structured phases formed in the process of hydrated antimony pentoxide thermolysis / D. Klestchov, et al.// Journal of Solid State Chemistry. – 1991. – V. 94, № 2. – P. 220-226.

56. Structure and proton conduction in pyrochlore-type antimonic acid: a neutron diffraction study / R.C.T. Slade, et al. // Solid State Ionics. – 1996. – V. 92. – P. 171-181.

57. Preparation and Some Electrical Properties of Yttrium-Doped Antimonic Acids / K. Ozawa, et al. // Chemistry of Materials. – 2003. – V.15, №4. – P. 928-934.

58. Пийр И.В. Стабильность, структурное разупорядочение и свойства допированных титанатов и ниобатов висмута со структурами типа пирохлора и слоистого перовскита: Дис. ... доктора хим. наук : 02.00.21 : Сыктывкар, 2016. – 256с.

59. Subramanian, M.A. Oxide pyrochlores – a review / M.A. Subramanian,
G. Aravamudan, G.V.S. Rao // Progress in Solid State Chemistry. – 1983. – V. 15,
№ 2. – P. 55-143.

60. Гайтко О.М. Сложные оксиды висмута со структурой пирохлора: синтез, строение, магнитные свойства : Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21, 02.00.01 : Москва, 2018. – 141с.

61. Bruce, D.W. Functional Oxides / D.W. Bruce, D. O'Hare, R.I. Walton // USA: John Wiley & Sons. – 2011. – 318p.

62. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия: т. 1 / А. Уэллс // М. : Мир. – 1987. – 407с.

63. Брэгг, У. Кристаллическая структура минералов: т. 1 / У. Брэгг, Б. Кларингбулл // М.: Мир. Серия "Науки о Земле". – 1967. – 391с.

64. McCauley, R.A. Structural characteristics of pyrochlore formation /

R.A. McCauley // Journal of Applied Physics. – 1980. – V. 51, № 1. – P. 290-294.

65. Shannon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon,

C.T. Prewitt // Acta Crystallographica Section B. – 1969. – V. 25. – P. 925-946.

66. Формирование и термическое поведение нанокристалического Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / H.A. Ломанова [и др.] // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88, №12. – С. 1937-1942.

67. The pyrochlore family – a potential panacea for the frustrated perovskite chemist / M.T. Weller, et al. // Dalton Transactions. – 2004. – Issue 19 – P. 3032-3041.

68. Vanderah, T.A. An unexpected crystal-chemical principle for the pyrochlore structure / T.A. Vanderah, I. Levin, M.W. Lufaso // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 2005, № 14. – P. 2895-2901.

69. Кристаллическая структура Cs<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>10</sub> стехиометрического соединения с дробным числом атомов в элементарной ячейке / С.Ф. Солодовников [и др.]
// Журнал структурной химии. – 1996. – Т. 37, №4. – С. 750-755.

70. Чернышев, В.А. Динамика решётки редкоземельных титанатов со структурой пирохлора  $R_2Ti_2O_7$  (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu): *ab initio* расчет / В.А. Чернышев, В.П. Петров, А.Е. Никифоров // Физика твёрдого тела. – 2015. – Т. 57, №5. – С. 982-987.

71. Ярошенко, Ф.А. Исследование протонной проводимости полисурьмяной кислоты методом импедансной спектроскопии в интервале температур 370–480 К / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 8. – С. 854-858.

72. Синтез исследование свойств полимерных нанокомпозитных И ионообменных мембран на основе сульфированного полистирола А.Н. Пономарев [и др.] // Электрохимия. – 2017. – Т. 53, № 6. – С. 666-686. 73. Luo, T. Selectivity of Ion Exchange Membranes: A Review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // Journal of Membrane Science. - 2018. - V.555. - P. 429-454. 74. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая релаксация полимерных композитов на основе мембраны МФ-4СК и полисурьмяной кислоты / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров, К.С. Макаров // Бутлеровские сообщения. - 2017. -T. 49, № 2. – C. 88-95.

75. Effect of non-stoichiometry and synthesis temperature on the structure and conductivity of  $Ln_{2+x}M_{2-x}O_{7-x/2}(Ln=$  Sm-Gd; M= Zr, Hf; x=0-0.286) / A.V. Shlyakhtina, et al. // Solid State Ionics. – 2007. – V. 178. – P. 59-66.

76. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов // М. : Издательство МГУ. – 1987. – 275 с.

77. Бурмистров В.А. Структура, ионный обмен и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты : монография / В.А. Бурмистров // Челябинск : Издательство ЧелГУ. –2010. – 247с.

78. Pyrochlores. IV. Crystallographic and Mossbauer studies of A<sub>2</sub>FeSbO<sub>7</sub> pyrochlores / O. Knop, et al. // Canadian journal of chemistry. – 1968. –V. 46. – P. 3829-3032.

79. Proton and oxygen ion conductivity in the pyrochlore/fluorite family of  $Ln_{2-X}Ca_xScMO_{7-\delta}$  (Ln = La, Sm, Ho, Yb; M = Nb, Ta; X = 0, 0.05, 0.1) niobates and tantalates / A.V. Shlyakhtina, et al. // Dalton Transactions. – 2018. – V.47. – P. 2376-2392.

80. Лупицкая, Ю.А. Фазы со структурой пирохлора, образующиеся в системе (y-x)K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ySb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2(2-y)WO<sub>3</sub> (0≤x≤y, 1,0≤y≤1,375) при нагревании / Ю.А. Лупицкая, В.А. Бурмистров // Вестник ЧелГУ. – 2009. – №25(163). – С. 50-54.

Uchikoshi, T. Effect of adsorbed water on electric conductivity of antimonic acids with different structures / T. Uchikoshi, Y. Sakka, M. Amano // Solid State Ionics. – 1996. – V. 89. – P. 351-354.

82. Коровин, Н.В. Электрохимическая энергетика / Н.В. Коровин // М. :
 Энергоатомиздат. – 1991. – 264с.

83. Chitrakar, R. Synthetic inorganic ion exchange materials XLVII. Preparation of a new crystalline antimonic acid  $HSbO_3 \cdot 0,12H_2O$  / R. Chitrakar, M. Abe // Materials Research Bulletin. – 1988. – V. 23. – P. 1231-1240.

84. Kanzaki, Y. NMR study of H<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> exchange on monoclinic antimonic acid /
Y. Kanzaki, R. Chitrakar, M. Abe // The Journal of Physical Chemistry. – 1990. –
94(5). – P. 2206-2211.

85. Карасева, Т.А. Критерий выбора твердых электролитов с высокой протонной проводимостью / Т.А. Карасева // Украинский химический журнал. – 1986. – Т. 52, №6. – С. 570-573.

86. Sadaoka, Y. Humidity Sensor Using Sintered Sb<sub>2</sub>ZrO<sub>x</sub> / Y. Sadaoka, Y. Sakai //
Hyomen Kagaku. – 1984. – V.5. – P. 220-226.

87. Preparation and proton conductivity of monodisperse nanocrystals of pyrochlore-type antimonic acid and its niobium-substituted materials / K. Ozawa, et al. // Electrochimica Acta. -2005. - V. 50. - P. 3205-3209.

88. Goodenough, J.B. Proton Conductors: Solids, Membranes, and Gels-Materials and Devices/ J.B. Goodenough, edited by Ph. Colomban // Advanced Materials.
UK, Cambridge: Cambridge University Press. – 1992. – 5(9). – P. 683-685.

89. Brach, I. Influence of the M(III) cation on proton conduction in rhomboclases /
I. Brach, J.B. Goodenough // Solid State Ionics. – 1988. –V. 27, № 4. – P. 243-249.
90. Characterization of proton conducting antimonic acids with amorphous, cubic and monoclinic structures / Y. Sakka, et al. // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1997. – V. 453. – P. 629-634.

91. Создание новых твердых электролитов на основе Li<sub>8-x</sub>Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub> / M.C. Щелканова [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 38, № 5. – С. 96-102.

92. Вест, А. Химия твёрдого тела: теория и приложения: т.1 / А. Вест, пер. с англ. // М.: Мир. – 1988. – 558с.

93. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия: в двух книгах: кн. 1. /
А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий // М.: Химия. – 1990. – 480с.

94. Hudson, M.J. Ion-exchange and protonic species in the antimony hydrogen phosphate  $HSb(PO_4)_2 \cdot 2H_2O / M.J.$  Hudson, W. Locke, Ph.C.H. Mitchell // Journal of Materials Chemistry. – 1995. – No. – P. 159-163.

95. Riviere, M. Proton conduction in  $H_{2x}Sb_{2x}W_{2-2x}O_6 \cdot nH_2O$  solids / M. Riviere, J.L. Fourquet // Materials Research Bulletin. – 1988. – V. 23, No.7. – P. 965-968.

96. Бурмистров, В.А. Образование ионопроводящих фаз со структурой дефектного пирохлора в системе K<sub>2</sub>O–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–WO<sub>3</sub> / В.А. Бурмистров, Д.А. Захарьевич // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 77-80.

97. Crystal structure and thermodynamic properties of potassium antimony tungsten oxide / A. Knyazev, et al. // Thermochimica Acta.  $-2010. - N_{\odot} 499. - P. 155-159.$ 

98. Захарьевич, Д.А. Структура и устойчивость перовскитовых фаз в системе Sr-Sb-Si-O / Д.А. Захарьевич, Ю.Н. Курылева // Челябинский физикоматематический журнал. – 2011. – №39 (254). – С. 19-23.

99. Conducteurs protoniques a l'ammonium de type KSbO<sub>3</sub> cubique / O.M'. Hamedi, et al. // Materials Research Bulletin. – 1984. – V. 19. – P. 487-501.
100. Bismuth-doping effect on structural properties and proton conductivity of pyrochlore-type antimonic acid / K. Ozawa, et al. // Solid State Ionics. – 2004. – V. 172. – P. 109-112.

101. Subramanian, M. A. High pressure synthesis of pyrochlore-type Manganese vanadate and related compositions / M. A. Subramanian // Materials Research Bulletin. – 1992. – V. 27, № 8. – P. 939-943.

102. Лопатин, С.С. Влияние ионных радиусов и электроотрицательностей атомов на тип кристаллической структуры соединений состава A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> /

С.С. Лопатин, Л.Н. Аверьянова, И.Н. Беляев // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т.30, Вып. 4. – С. 867-872.

103. Sleight, A.W. New ternary oxides of Re, Os, Ir and Pt with cubic crystal structures / A.W. Sleight // Materials Research Bulletin. – 1974. – V.9. – P. 1177-1184.

104. Sleight, A.W. High pressure preparation of  $Hg_2V_2O_7$  / A.W. Sleight // Materials Research Bulletin. – 1972. – 7(8). – P. 827-830.

105. Husein W.M.M. Synthesis and characterization of titanium vanadate and vanadium antimonate and their use in treatment of some toxic waste: Degree doctor of philosophy of Science (Chemistry) / Egypt. 2013. – 257p.

106. Olah, G.A. Crossing Conventional Boundaries in Half a Century of Research /
G.A. Olah // The Journal of Organic Chemistry. – 2005. – V. 70, №7. –
P. 2413-2429.

107. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica. – 1976. – A32. – P. 751-767.

108. Белинская, Ф.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы / Ф.А. Белинская, Э.А. Милицина // Успехи химии. – 1980. – Т. 49, № 10. – С. 1905-1936.

109. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии // М.: Химия. – 1989. – 448с.

110. Баличева, Т.Г. Изучение строения продуктов поликонденсации окисоединений Sb(V) методами ИК-спектроскопии и термического анализа / Т.Г. Баличева, Н.И. Рой // Журнал структурной химии. – 1971. – Т.12, №3. – С. 415-422.

111. Shiller, K. Digarammy states V, depending on the pH of the medium / K. Shiller, E. Thilo // Journal of Inorganic and General Chemistry. – 1961. – V.
310. – P. 261-285.

112. Потенциометрическое изучение ионных равновесий ванадия (V) / А.А. Ивакин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1986. – Т. 31, Вып. 2. – С. 388-392.

113. Livage, J. pH diagrams potential and pH-lg for vanadium ions in solutions /

J. Livage // Coordination Chemistry Rev. – 1998. – V. 178–180, № 2. – P. 999-1018.

114. Baes, C.F. The Hydrolysis of Cations / C.F. Baes, R.S. Mesmer // New York: Wiley. – 1976. – 489p.

115. Степень перехода ванадия в раствор при быстром охлаждении /
Э.Ф. Краузе [и др.] // Уч. зап. МГУ. – 1934. – Вып. 2. – С. 201.

116. Свойства ванадатов в водно-солевых системах и их практическое применение : учебное пособие / В.В. Викторов [и др.] // Челябинск: Изд-во Челяб. гос. пед. ун-та. – 2015. – 136 с.

117. Полинг, Л. Природа химической связи / Л. Полинг // М.; Л.: Госхимиздат. – 1947. – 116с.

118. Гамаюрова, В.С. Основность и нуклеофильность арсенильных соединений / В.С. Гамаюрова // Успехи химии. – 1981. – Т. 50, №9. – С. 1601-1626.

119. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин [и др.] // М: Наука. – 1981. – 215с.

120. Методы получения особо чистых неорганических веществ / Б.Д. Степин [и др.] // Л.: Химия. – 1969. – 480с.

121. NEXAFS и XPS исследования пористого кремния / С.В. Некипелов
[и др.] // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2018. – №3(35). – С. 19-22.

122. Коваленко, Л.Ю. Кинетика ионного обмена H<sup>+</sup>/Me<sup>+</sup> (Me = Na, K) в полисурьмяной кислоте / Л.Ю. Коваленко, В.А. Бурмистров, А.А. Бирюкова // Электрохимия. – 2016. – Т.52. – №7. – С. 777-782.

123. Ярославцев, А.Б. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах / А.Б. Ярославцев, Б.Б. Никоненко, В.И. Заболоцкий // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – С. 438-470.

124. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / О.О. Крижановская [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – С. 784-794.

125. Гельферих, Ф. Иониты / Ф. Гельферих // М.: Изд-во иностр. лит. – 1962. – 490 с.

126. Синтез твёрдых растворов H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O со структурой типа пирохлора / Л.Ю. Коваленко [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т.55, №8. – С. 24-30.

127. Stohr, J. NEXAFS spectroscopy / J. Stohr // Berlin: Springer. – 1992. –
V. 25. – 404 p.

128. Haverkamp, R.G. Energy resolved XPS depth profile of  $(IrO_2, RuO_2, Sb_2O_5, SnO_2)$  electrocatalyst powder to reveal core-shell nanoparticle structure / R.G. Haverkamp, A.T. Marshallb, B.C.C. Cowiec // Surface and Interface Analysis. – 2011. – V. 43. – P. 847–855.

129. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / J.F. Moulder, et al. // Minnesota: Perkin-Elmer Corp. – 1992. – 118 p.

130. Mixed-valence  $NaSb_3O_7$  Support toward Improved Electrocatalytic Performance in Oxygen-reduction Reaction / K.R. Deepthi, et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – Issue 5. – P. 1667-1671.

131. Альтшуллер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс /
С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев // Успехи физических наук. – 1957. –
С. 533-573.

132. Ion exchange of H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> in polyantimonic acid, doped with vanadium ions /
L.Yu. Kovalenko, et al. // Pure and Applied Chemistry. – 2019. – V. 92, Issue 3. –
P. 505-514.

133. Klopper, W. Two-dimensional model treatment of torsional motions in the water trimer / W. Klopper, M. Schütz // Chemical Physics Letters. – 237(5-6). –
P. 536-544.

134. Термолиз гидрата пентаоксида сурьмы / Л.Ю. Коваленко [и др.] // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55, №6. – С. 628-634.

135. Коваленко, Л.Ю. Состав и структура фаз, образующихся при термолизе твердых растворов замещения H<sub>2</sub>Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O / Л.Ю. Коваленко, В.А. Бурмистров, Д.А. Захарьевич // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2020. – Т. 22, №1. – С. 75-83.

136. Birchall, T. Oxidation States in Vanadium Antimonate "VSbO4" / T. Birchall,
A.W. Sleight // Inorganic Chemistry. – 1976. – V.15, № 4. – P. 868-870.

137. Pyrochlores. VII. The Oxides of Antimony: an X-Ray and Mössbauer Study / D.J. Stewart, et al. // Canadian Journal of Chemistry. –1972. – V. 50. – Р. 690-700.
138. Котов, В.Ю. Протонная подвижность в неорганических гидратах кислот и кислых солей / В.Ю. Котов, А.Б. Ярославцев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2002. – № 4. – С. 515-528.

139. Kondo, T. The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose / T. Kondo // Cellulose. –1997. – V. 4, № 4. – P. 281-292.

140. Спектры инфракрасного поглощения кристаллического сурьмянокислого катионита / Б.Г. Новиков [и др.] // Вестник Ленинградского университета; физика и химия. – 1969. – № 22, Вып. 4. – С. 110-115.

141. Свойства воды в гелях гидрофильных полимеров / Н.Б. Ферапонтов [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. –2011. – Т. 13, №2. – С. 208-214.

142. Frenkel, L.S. Nuclear magnetic resonance method for determining the moisture holding capacity of cation exchange resins as a function of temperature / L.S. Frenkel // Analytical Chemistry. -1973. - V. 45, No8. - P. 1570-1571.

143. Карговский, А.В. Водные кластеры: структуры и оптические колебательные спектры / А.В. Карговский // Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. – 2006. – Т. 14, № 5. – С. 122-131.

144. Tarasova, N.A. The Influence of the Nature of Halogen on the Local Structure and Intercalation of Water in Oxyhalides  $Ba_2InO_3X$  (X=F, Cl, Br) / N.A. Tarasova, I.E. Animitsa // Optics and Spectroscopy. – 2018. – 124(2). – P. 163-166.

145. Eisenberg, D. The Structure and Properties of Water / D. Eisenberg,W. Kauzmann // Oxford: Oxford University Press. – 1969. – 296p.

146. Understanding the enhanced removal of Bi(III) using modified crystalline antimonic acids: creation of a transitional pyrochlore-type structure and the Sb(V)-Bi(III) interaction behaviors / T. Yu, et al. // Chemical Engineering Journal. -2019. - V.360. - P.313-324.

147. Стенина И.А. Ионный перенос в кислых и двойных фосфатах и молибдатах поливалентных элементов : Дис. ... доктора хим. наук : 02.00.21 : Москва, 2013. – 404с.

148. Barker, M.G. Preparation and X-ray powder diffraction patterns of the sodium vanadates  $NaVO_3$ ,  $Na_4V_2O_7$ , and  $Na_3VO_4$  / M.G. Barker, A.J. Hooper // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1973. – Issue 15. – P. 1513-1517.

149. Synthesis and high proton conductivity performance of a quaternary vanadomolybdotungstosilicic heteropolyacid / H. Cai, et.al // Dalton Transactions: An International Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – V. 45, № 36. – P. 14238-14242.

150. Turner, C.G. Dielectric Properties and Relaxation of Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / C.G. Turner,
J.R. Esquivel-Elizondo, J.C. Nino // Journal of the American Ceramic Society. –
2014. – Vol. 97. – P. 1763-1768.

151. Пальгуев, С.Ф. Полимерные мембраны, полисурьмяные кислоты. Твердые электролиты с протонной проводимостью / С.Ф Пальгуев // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69, №1. – С. 3-11.

152. Матиясевич, А.М. Электронная проводимость HSbO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O / А.М. Матиясевич, Т.А. Карасёва // Журнал физической химии. – 1989. – Т. 63, №4. – С. 1077-1078.

153. Захарьевич, Д.А. Особенности переноса протонов в мелкодисперсных образцах гидрата пентаоксида сурьмы / Д.А. Захарьевич, В.А. Бурмистров,

В.М. Березин // Челябинский физико-математический журнал. – 1998. – №1, Сер. 6. – С. 116-119.

154. Armstrong, R.D. The A.C. Impedance Of Powdered And Sintered Solid Ionic Conductors / R.D. Armstrong, T. Dickinson, P.M. Willis // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1974. – V. 53,  $N_{\rm P}$  3. – P. 389-405.

155. Изучение процесса переноса тока в системе гетерогенная ионообменная мембрана-раствор нитрата аммония / С.И. Нифталиев [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18, № 2. – С. 232-240.

156. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты при низких температурах / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, №5. – С. 455-461.

157. Солодуха, А.М. Определение диэлектрических параметров керамики на основе дисперсии комплексного электрического модуля / А.М. Солодуха,
3.А. Либерман // Весник ВГУ; Физика, математика. – 2003. – № 2. – С. 67-71.

158. Коваленко, Л.Ю. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость полисурьмяной кислоты, допированной ионами ванадия / Л.Ю. Коваленко, В.А. Бурмистров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т. 21 – № 2. – С. 204-214.

159. Moti, R. Dielectric and modulus behavior of  $\text{LiFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{VO}_4$  ceramics / R. Moti, S. Chakrabarti // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – V. 69, No 4. – P. 905-912.

160. Тимохин, В.М. ЯМР-спектры и трансляционная диффузия протонов в кристаллах с водородными связями / В.М. Тимохин, В.М. Гармаш, В.П. Тарасов // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, Вып. 7. – С. 1290-1293.