На правах рукописи

Коваленко Лилия Юрьевна

СИНТЕЗ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

02.00.21 − химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Челябинский государственный университет»

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

Официальные оппоненты: **Ярославцев Андрей Борисович**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория ионики функциональных материалов, заведующий

Нифталиев Сабухи Илич-оглы, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», факультет экологии и химической технологии, кафедра неорганической химии и химической технологии, заведующий

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «10» февраля 2021 г. в $14^{\underline{00}}$ часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018 г. Воронеж, Университетская пл., 1, химический факультет, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте http://www.science.vsu.ru.

Автореферат разослан «21» декабря 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.х.н., доц. Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 Н-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^{+5} 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, выявлению структурных особенностей соединений, 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^{+5}) 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^+/Na^+;
- 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 $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, в которых $0<x\leq0,48$. 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^+/Na^+ 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 $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ ($0<x\leq0,48$) 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 $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ ($0<x\leq0,48$) с увеличением количества ионов V^{+5} в 16c позициях структуры типа пирохлора фиксируется уменьшение параметра кристаллической решётки и размера гексагональных полостей, в которых расположены протонсодержащие группировки.

2. Допирование ПСК ионами V^{+5} 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^+/Na^+ в твердых растворах $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ ($0<x\leq0,48$) характеризуется высокой трансляционной подвижностью H^+, однако с увеличением степени замещения Sb^{+5}/V^{+5} наблюдается уменьшение значений ионообменной ёмкости и коэффициентов взаимодиффузии, вследствие затрудненного транспорта H^+ и Na^+ по гексагональным каналам структуры меньшего диаметра.

4. Замещение части ионов Sb^{+5} каркаса структуры типа пирохлора ионами V^{+5} 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 ºС и RH = 58%.

5. Транспорт протонов в твердых растворах $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ осуществляется путем их скоррелированного переноса по системе водородных связей, образованных протонсодержащими группировками, расположенными в гексагональных полостях, и анионами кислорода $[BO_3]^-$ - 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 элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2015; Суздаль, 2017), Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твёрдого тела» (Новосибирск, 2015, 2019), 13 и 14 Международных Совещаниях «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (Черноголовка, 2016, 2018), XV Международной 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), X 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 тела и функциональные материалы» (Санкт-Петербург, 2018), III Байкальском материаловедческом форуме (Улан-Удэ, 2018), 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 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, выбраны объекты исследования, отмечается научная новизна и практическая значимость исследования.

В **первой главе** представлен критический обзор литературных данных, в котором приведены модели транспорта протонов в твёрдых электролитах,

рассмотрено влияние кооперативных процессов на перенос протона между разными электроотрицательными атомами. Показано расположение атомов ПСК и допированных форм по позициям структуры типа пирохлора (пр. гр. симм. Fd3m). Описаны типы изоморфного соосаждения, закономерности сорбции различных ионов. Определены преимущества изовалентного допирования ПСК, особое внимание уделено сравнению электронных оболочек ионов Sb^{+5} и V^{+5}. Раздел завершается формулировкой основных задач исследования, обоснованием выбора объектов исследования.

Во **второй главе** представлена методика синтеза допированных соединений, описаны установки, используемые для исследования структуры и физико-химических свойств полученных соединений.

Синтез образцов проводили методом соосаждения растворов ванадата натрия и трёххлористой сурьмы, предварительно окисленной азотной кислотой. Продукт подвергали гидролизу, после чего осадок тщательно промывали дистиллированной водой до полного удаления хлорид-ионов путём центрифугирования и сушили нагреванием до 80 °C в сушильном шкафу. Все используемые реактивы были аналитической чистоты.

Содержание ванадат-ионов в растворе определяли с помощью титрования анализируемой пробы раствором соли Мора, индикатор - дифениламин.

Элементный анализ проводили с использованием EDXRF-спектрометра ARL QuanT'X и энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на СЭМ JEOL JSM 7001F.

Для определения степени окисления ванадия были использованы методы NEXAFS, ЭПР. Измерения NEXAFS проводились с использованием системы K-Alpha фирмы Thermo Fisher Scientific. В качестве стандартов были использованы устойчивые оксиды 3d-элементов. Спектры ЭПР регистрировались радиоспектрометром РЭ-1306 при комнатной температуре.

Рентгеновские исследования образцов проводили на дифрактометрах Rigaki ultima IV и ДРОН-3М (фильтрованное CuKα- излучение) в диапазоне углов дифракции $10 \leq 2\theta \leq 70$ град. 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.

Термообработку образцов, предварительно измельчённых в агатовой ступке, проводили в муфельной печи при температурах 400 и 650 ˚С в течение четырех часов. Термические исследования образцов провели на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449C Jupiter на воздухе в интервале температур 24 – 700 °С. Состав фаз на разных стадиях определяли относительно конечного продукта термолиза: смеси двух фаз − $Sb_2O_{4.3(4)}$ и $VSbO_4$, с учетом заданного соотношения V/Sb.

Спектры ИК-поглощения образцов, спрессованных в таблетку с KBr, регистрировали относительно воздуха на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 в диапазоне частот от 500 до 4000 $см^{-1}$.

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

Ионный обмен H^+/Na^+ проводили в растворе NaOH. Для этого к суспензии образца приливали раствор NaOH (0,5 моль/л) одинаковыми порциями (0,5 мл) при перемешивании (v = 190 об/мин). Измерения pH суспензии осуществляли с помощью pH-метра Мультитест ИПЛ-103.

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). Относительную влажность 10-75 % задавали путем выдерживания ячейки в колбах над зеркалами насыщенных растворов. Для исследования проводимости при пониженных температурах ячейку выдерживали в колбе над зеркалом насыщенного раствора соли NaBr (RH=58%), после чего помещали в термостат, позволяющий при помощи охлаждения твердой углекислотой изменять температуру от -55 до 25 °С. По данным измерений действительной Z' и мнимой Z'' части импеданса определили диэлектрические характеристики по формулам пересчета.

В **третьей главе** обсуждаются данные по фазовому и элементному составу синтезированных соединений.

Зависимость, построенная в координатах уравнения Хлопина В.Г., имеет линейный вид для твердых растворов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ в интервале $0<x\leq0,48$ (рис. 1), что свидетельствует об изоморфном соосаждении ионов. Для соединений, в которых $x>0,48$, на зависимости наблюдается изменение наклона кривой (рис.1). Концентрационное ограничение при формировании твёрдых растворов на основе ПСК связано с различием в кристаллической структуре чистых компонентов – ПСК и ванадата натрия.

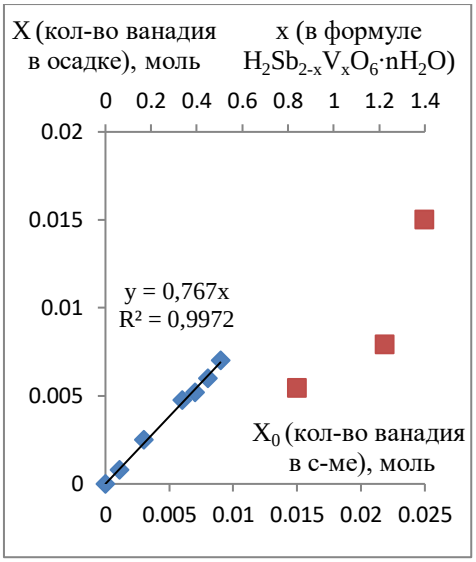


Рис. 1. Зависимость X (количества ванадия в осадке) от общего количества ванадия в системе X_0.

При этом ионы сурьмы и ванадия равномерно распределены по всему объёму кристаллического осадка, согласно данным энергодисперсионной спектроскопии и оксидиметрического титрования (табл. 1).

Таблица 1. Количество атомов Sb и V в твердых растворах состава $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ по данным энергодисперсионной спектроскопии и оксидиметрического титрования.

№ образца	Количество Sb и V в твердых растворах, ат. %		Значение x в формуле соединения
	Sb	V	
1	100	-	0
2	95	5	0,10
3	90	10	0,20
4	85	15	0,30
5	80	20	0,40
6	78	22	0,44
7	76	24	0,48
8	67	33	0,66
9	40	60	1,20

Положение основных пиков на NEXAFS-спектрах соответствует известным из литературы энергиям связи: 3d-электронов атомов сурьмы, 2p-

электронов атомов ванадия и 1s-электронов атомов кислорода ($E(Sb3d_{3/2})$ = 540эВ; $E(Sb3d_{5/2})$ = 531эВ; E(V2p) = 517,4эВ) (рис. 2). Отсутствует пик при E(V2p) =515,7эВ, характерный для атомов ванадия в V_2O_3 (рис. 3).

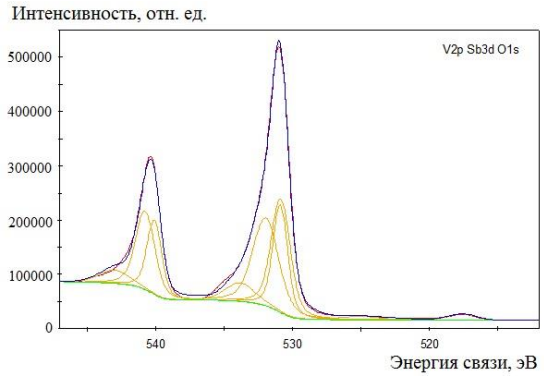


Рис. 2. NEXAFS-спектр образца $H_2Sb_{1,80}V_{0,20}O_6 \cdot nH_2O$ в диапазоне 510-550 эВ.

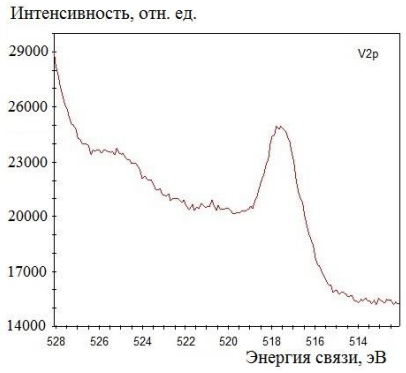


Рис. 3. NEXAFS-спектр образца $H_2Sb_{1,80}V_{0,20}O_6 \cdot nH_2O$ в диапазоне 512-528 эВ.

Разделив NEXAFS-спектры по интенсивности линий, отвечающих V2p, Sb3d и O1s, определили, что ванадий находится в степени окисления +5, что подтверждают данные ЭПР. На спектрах ЭПР исследуемых твердых растворов сигнал отсутствовал. Следовательно, атомы сурьмы и ванадия не содержат валентных электронов и находятся в пятивалентном состоянии.

На рентгенограммах образцов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ (рис. 4) присутствует одинаковый набор дифракционных максимумов. Анализ законов погасания *(hkl)* свидетельствует о том, что синтезированные соединения имеют структуру типа пирохлора [1]. Твёрдый раствор замещения на основе ПСК в рамках структуры типа пирохлора формируется при $0<x\leq0,48$. Для образцов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, в которых $x>0,48$, наблюдается широкая фоновая линия и перераспределение интенсивностей рефлексов.

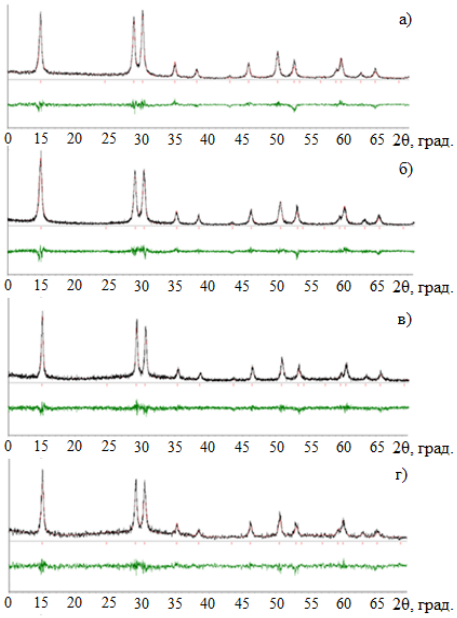


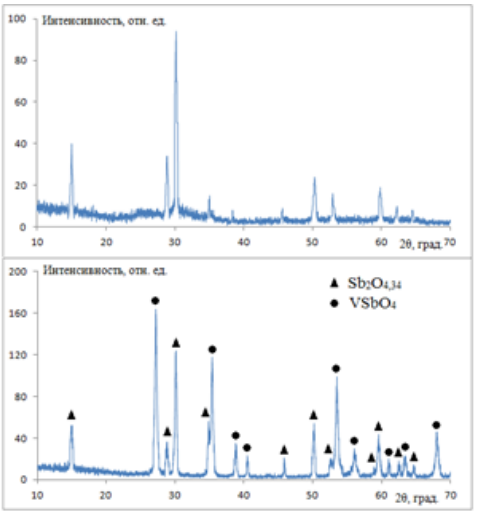
Рис. 4. Экспериментальная и разностная рентгенограммы $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, x равен 0(а), 0,10(б), 0,40(в), 0,48(г).

Теоретические рентгенограммы строили в предположении, что ионы Sb^{+5} и V^{+5} находятся в 16c позициях структуры типа пирохлора, а ионы оксония и молекулы воды статистически заполняют 16d позиции. При этом между теоретической и практической рентгенограммами наблюдали хорошее совпадение (рис. 4). С увеличением количества V^{+5} наблюдается уменьшение параметра элементарной ячейки и расстояния d(B-O) (табл. 2). Следовательно, уменьшается размер гексагональных полостей, в которых расположены ионы оксония и молекулы воды.

Таблица 2. Параметры структуры соединений, где a – параметр элементарной ячейки, d(B-O) – расстояние B-O, где B = V, Sb, d(O-O) - расстояние O-O

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
$H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$	10,306±0,0003	1,840	5,898

Данные по термолизу различных образцов показали, что соединения устойчивы в рамках структуры типа пирохлора до 400 ºС (рис. 5). На рентгенограммах образцов после термообработки при 400 ºС линии становятся менее интенсивными, однако положение рефлексов совпадает с исходной рентгенограммой. В интервале температур 500-600 ºС происходит образование двух фаз: $Sb_2O_{4.3(4)}$ (пр. гр. симм. Fd3m) и $VSbO_4$ (пр. гр. симм. $P4_2/mnm$).



а)

б)

Рис. 5. Рентгенограммы образца $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$ после термообработки при 400 ºС (а) и 600 ºС (б).

На кривых ДТГ образца $H_2Sb_{1,52}V_{0,48}O_6 \cdot nH_2O$ фиксируются широкие максимумы при температурах 140 (I и II стадии), 280 (III стадия), 400 (IV стадия) и 560 (V стадия) (рис. 6).

В области 100 °С при термолизе гидратированных оксидов и кислот должны удаляться молекулы адсорбированной воды (I стадия), а при более высоких температурах (100-200 °С) - молекулы воды, находящиеся вблизи кристаллической решётки (II стадия). Считали, что первый широкий максимум отражает наложение I и II стадий (рис. 6). С увеличением количества допанта I и II стадии смещаются в область больших температур (рис. 6), что, вероятно, связано с удалением протонсодержащих группировок при более высоких температурах и о большей силе связи протоногидратной решётки с кристаллической решёткой. Полученные данные термогравиметрии позволили предложить последовательность термолиза образцов в интервале температур 25-400 °С (табл. 3).

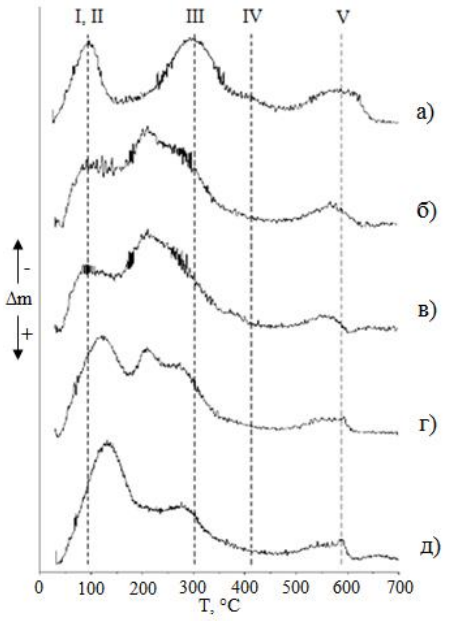


Рис. 6. Зависимости скорости изменения массы (ДТГ) от температуры образцов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, в которых x: 0 (а); 0,10 (б); 0,30 (в); 0,40 (г); 0,48 (д); римскими цифрами I-V обозначены номера стадий.

Таблица 3. Распределение атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора $(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH) \cdot 0,4H_2O$ и фаз, образующихся при термолизе (число формульных единиц Z=8).

Стадии	Температура образования, ^0C	Структурная формула	16d	16c	48f	8b
-	25	$(H_3O)_8Sb_{12}V_4O_{40}(OH)_8 \cdot 3.2H_2O$	$8H_3O^+$	$12Sb^{+5}$, $4V^{+5}$	40 O^{-2} 8 OH^-	$3.2H_2O$
I-II	190	$(H)_8Sb_{12}V_4O_{40}(OH)_8$	$8H^+$	$12Sb^{+5}$, $4V^{+5}$	40 O^{-2} 8 OH^-	-
III	260	$(Sb^{+5})_2Sb_{12}V_4O_{40}(OH)_8$	$2Sb^{+5}$	$12Sb^{+5}$, $4V^{+5}$	40 O^{-2} 8 OH^-	-
IV	360	$(Sb^{+5})_4Sb_{12}V_4O_{48}O_2$	$4Sb^{+5}$	$12Sb^{+5}$, $4V^{+5}$	48 O^{-2}	$2O^{-2}$

С учетом данных термогравиметрии было определено количество протонсодержащих группировок в соединениях, в том числе адсорбированной

воды, и предложены структурные формулы исследуемых твердых растворов замещения (табл. 4). Наблюдается уменьшение пикнометрической плотности образцов с увеличением количества допанта вследствие замещения в 16c позициях структуры атомов сурьмы атомами ванадия, которые имеют меньшую относительную атомную массу.

Таблица 4. Структурные формулы твердых растворов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ и значения пикнометрической плотности.

Значение x в формуле	Структурная формула (в расчете на два атома сурьмы)	ρ, г/см^3
0	$(H_3O)Sb_2O_5(OH) \cdot 1{,}1H_2O$	3,85±0,01
0,10	$(H_3O)Sb_{1,90}V_{0,10}O_5(OH) \cdot 0{,}7H_2O$	3,80±0,01
0,20	$(H_3O)Sb_{1,80}V_{0,20}O_5(OH) \cdot 0{,}8H_2O$	3,77±0,01
0,30	$(H_3O)Sb_{1,70}V_{0,30}O_5(OH) \cdot 0{,}6H_2O$	3,72±0,01
0,40	$(H_3O)Sb_{1,60}V_{0,40}O_5(OH) \cdot 0{,}5H_2O$	3,65±0,01
0,44	$(H_3O)Sb_{1,56}V_{0,44}O_5(OH) \cdot 0{,}2H_2O$	3,63±0,01
0,48	$(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH) \cdot 0{,}4H_2O$	3,60±0,01

Согласно предложенным моделям структур, в образцах содержатся молекулы H_2O, ионы OH^- и H_3O^+, что подтверждают данные ИК-спектрокопии. На ИК-спектрах можно выделить широкую сложную полосу поглощения в области 3700 - 2700 см$^{-1}$ (рис. 7), которая отвечает вовлеченным в водородную связь νO–H колебаниям гидроксид-ионов и молекул воды. В данной области можно выделить два максимума (рис. 1): при 3400 см$^{-1}$, который относят к колебаниям молекул слабосвязанной воды, и при 3250 см$^{-1}$, отвечающий за колебания гидроксид-ионов и молекул воды, возмущенных поверхностным полем кристаллической решетки.

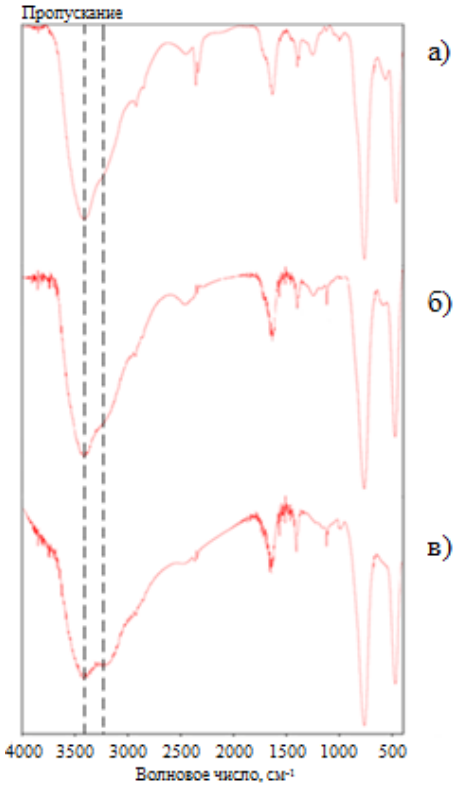


Рис. 7. ИК-спектры образцов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, в которых x равен 0(а); 0,20(б); 0,48(в).

Полоса поглощения при 3250 см$^{-1}$ с увеличением количества V^{+5} смещается в область меньших частот (рис. 7). Так, для крайнего твердого раствора (x=0.48) максимум полосы имеет значение 3200 см$^{-1}$ (рис. 1). Согласно [2], красное смещение коллективных симметричных колебаний может быть обусловлено уменьшением силовой постоянной OH-связи, что связывают с удлинением расстояния O-H. Следовательно, допирование ПСК ионами V^{+5} уменьшает энергию взаимодействия протонов с анионами кислорода $[BO_3]^-$-октаэдра и, как следствие, приводит к ослаблению водородных связей в гексагональных каналах структуры.

В области деформационных колебаний на спектрах фиксируются интенсивные полосы поглощения: при 1400 см$^{-1}$, которые соответствуют деформационным колебаниям δSb-OH, и при 1640 см$^{-1}$, которые относятся к колебаниям δH_2O. Интенсивность полосы при 1700 см$^{-1}$, отвечающей колебаниям H_3O^+, в спектре твердых растворов становится меньше (рис. 7). Полосы поглощения при 770 см$^{-1}$ и 450 см$^{-1}$ отвечают валентным колебаниям νSb-O. Для допированных форм наблюдается небольшое смещение частот валентных колебаний νSb-O.

В **четвертой главе** приведены данные по исследованию транспорта протонов в твердых растворах замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$.

Подвижность протонов изучали методом ионного обмена H^+/Na^+ в растворах гидроксида натрия заданной концентрации. Изотермы обмена имеют вид кривых сорбции микропористых образцов с относительно малой долей внешней поверхности (рис. 8) [1]. С увеличением количества ванадия в образце $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ происходит уменьшение ионообменной ёмкости (табл. 5), что, вероятно, связано с уменьшением размера гексагональных каналов.

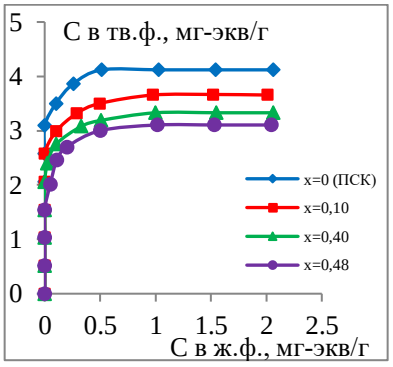


Рис. 8. Изотермы ионного обмена H^+/Na^+ образцов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$.

Таблица 5. Значения ионообменной ёмкости и коэффициентов диффузии H^+/Na^+ образцов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$.

x	Q_e, мг-экв/г	$D \cdot 10^{13}$, $м^2/с$
0	4,1	7,3
0,10	3,7	4,8
0,40	3,3	3,2
0,48	3,1	2,2

На рентгенограммах замещенных образцов сохраняется набор дифракционных максимумов, как и у исходной ПСК, однако наблюдается уменьшение относительных интенсивностей рефлексов с нечетными индексами, что свидетельствует о заполнении ионами натрия 16d позиций структуры типа пирохлора при ионном обмене. Таким образом, ионный обмен реализуется путем взаимодиффузии, что приводит к образованию твердых растворов состава $H_{2-y}Na_ySb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ без нарушения локальной электронейтральности и симметрии кристаллической структуры.

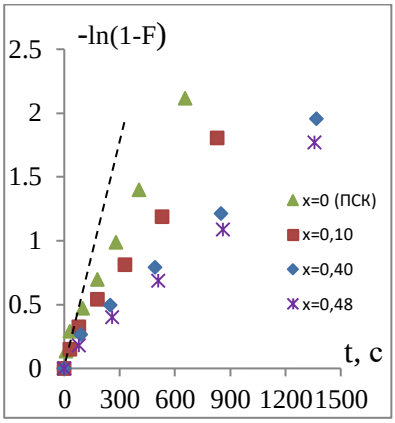


Рис. 9. Зависимость -ln(1-F) от времени ионного обмена $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$; пунктирная линия – линейная аппроксимация при F<0,3.

Внешний массоперенос влияет на кинетику ионного обмена H^+/Na^+ при малых значениях степени завершенности процесса (F<0,2) (рис. 9). Отклонение этой зависимости от линейности при F>0,3 свидетельствует о реализации внутризернового механизма диффузии [3]. Кинетические зависимости степени завершенности процесса, построенные в координатах кинетического коэффициента Bt от времени, представляют собой прямые (рис. 10) с различным углом наклона. Коэффициенты взаимодиффузии (табл. 5),

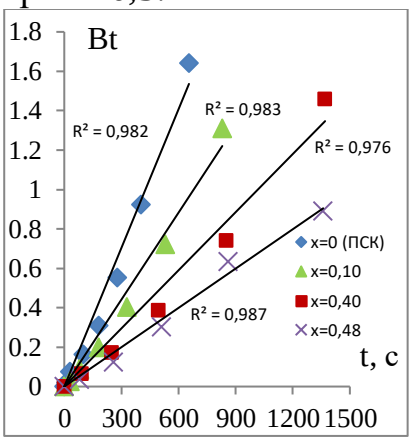


Рис. 10. Зависимость коэффициента Bt от времени ионного обмена образцов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$.

рассчитанные по соотношению Бойда, уменьшаются с увеличением количества ванадия в образце (табл. 5).

В каналах гидратированных оксидов ионы натрия перемещаются, главным образом перескакивая от одной временной ассоциации с молекулами воды к другой. Такой механизм более вероятен, чем движение всего гидратного комплекса. Одновременно аналогичным образом перемещаются протоны и молекулы воды. Следовательно, данные по кинетике ионного обмена H^+/Na^+ подтверждают высокую подвижность протонсодержащих группировок, которые находятся в гексагональных каналах структуры типа пирохлора. Увеличение количества ванадия в 16c позициях приводит к уменьшению размера сечения канала (табл. 2), что затрудняет обмен H^+/Na^+. Вероятно, лимитирующей стадией ионного обмена является транспорт протонов и ионов натрия по каналам структуры.

Изовалентное допирование влияет на диэлектрические характеристики ПСК. На зависимости ε' от частоты (рис. 11) можно выделить две области: низкочастотную, характеризующуюся большими значениями ε' (>10^5), и высокочастотную, где ε' уменьшаются до некоторой постоянной величины.

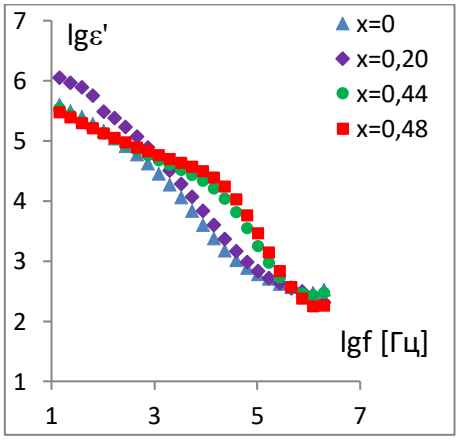


Рис. 11. Зависимость логарифма действительной части диэлектрической проницаемости от логарифма частоты образцов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$.

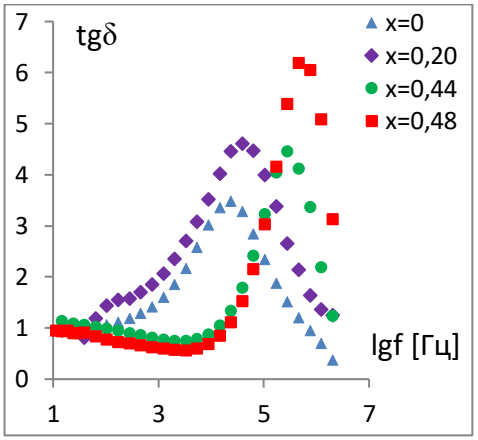


Рис. 12. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от логарифма частоты образцов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$.

С ростом частоты значения ε' уменьшаются на несколько порядков по причине смещения зарядов внутри частиц под воздействием поля и

образования макродиполей. При этом для твердых растворов большие значения ε' сохраняются при больших значениях частоты, что свидетельствует о большей подвижности заряженных частиц. При увеличении количества допанта на зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь tgδ от частоты наблюдается смещение максимумов в область больших частот, уменьшается время релаксации (рис. 12).

Для описания протонпроводящих свойств применили к исследуемой неорганической системе микрогетерогенную модель [4]. Считали, что дисперсный образец состоит из частиц твердого раствора, разделенных прослойками, в которых находятся молекулы слабосвязанной воды.

Увеличение lgσ при небольших частотах (рис. 13) 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.

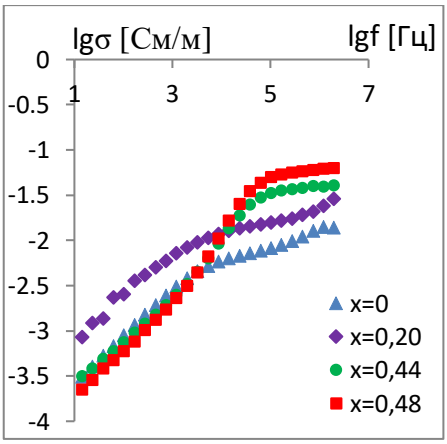


Рис. 13. Зависимость удельной проводимости $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ от логарифма частоты.

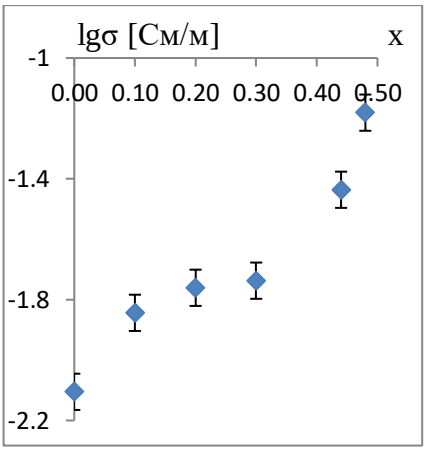


Рис. 14. Зависимость удельной проводимости $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ от содержания ионов ванадия x.

По высокочастотному участку (рис. 13) были найдены значения протонной проводимости частиц. При комнатной температуре (25±2°C) наблюдается монотонное увеличение проводимости в образцах (рис. 14), что свидетельствует о большей подвижности протонсодержащих группировок.

По значениям протонной проводимости, определённым по высокочастотному участку зависимости lgσ от частоты (рис. 15), была

построена логарифмическая зависимость проводимости от обратной температуры (рис. 16), которая представляет собой прямую линию с меньшим углом наклона по сравнению с ПСК. Значение энергии активации составляет 30±2 КДж/моль, что меньше энергии активации проводимости протонов ПСК, которая, согласно [5], равна 55 КДж/моль.

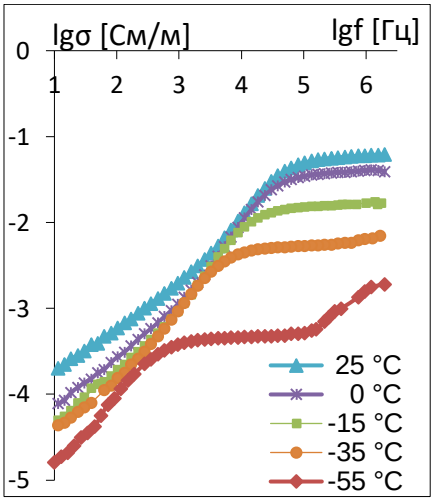


Рис. 15. Зависимость логарифма удельной проводимости образца $(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH)\cdot 0,4H_2O$ от логарифма частоты при различных температурах.

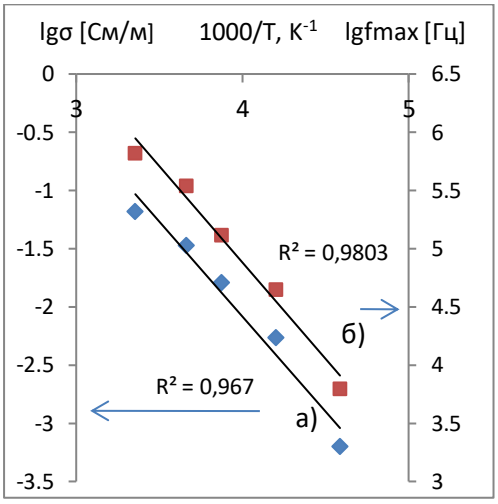


Рис. 16. Зависимость логарифма удельной проводимости (а) и логарифма частоты, при которой фиксируется максимум на кривой tgδ (б), от обратной температуры $(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH)\cdot 0,4H_2O$.

Повышение температуры от -55 до 25 °C приводит к экспоненциальному возрастанию проводимости и смещению максимумов на кривой tgδ от частоты в область больших частот, что обусловлено улучшением транспортных свойств протонов внутри частиц (рис. 17).

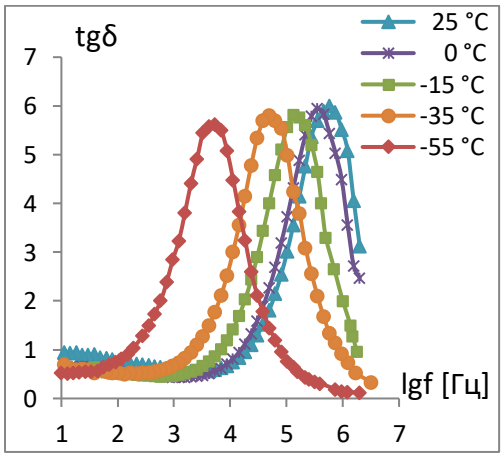


Рис. 17. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH)\cdot 0,4H_2O$ от частоты.

Значение энергии активации, определенное по зависимости логарифма частоты, при которой фиксируется максимум на кривой tgδ от обратной температуры, составляет 31±2 КДж/моль и совпадает с энергией активации проводимости (рис. 16).

Наиболее распространенным механизмом транспорта заряда в конденсированных протонных системах является скоррелированный транспорт протонов вдоль определенной цепи «водородных связей» [6]. В гидратных системах может быть реализован катионный и анионный механизмы транспорта протонов [7]. В ПСК содержатся сурьмяные октаэдры кислотной природы, в каналах расположены ионы оксония и молекулы воды (табл. 3), поэтому реализуется катионный механизм транспорта протонов [5]. В допированных соединениях помимо сурьмяных октаэдров содержатся ванадиевые октаэдры, которые проявляют амфотерные свойства. Одним из возможных механизмов транспорта протона может быть анионный механизм переноса, который заключается в перемещении протона от молекулы воды, находящейся в 8b позициях, к OH-группировке октаэдра (48f – позиции).

Введение большего количества ванадия приводит к уменьшению размеров $[BO_3]^-$ - октаэдров и, вероятно, уменьшению времени перескока протона, что приводит к уменьшению энергии активации и росту протонной проводимости. Кроме того, допирование ПСК ионами ванадия приводит к неэкивалентности протонсодержащих группировок 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 (по катионному механизму).

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 $(H_3O)Sb_{2-x}V_xO_5(OH)\cdot nH_2O$, где $0 < x \leq 0{,}48$, при этом ионы ванадия замещают ионы сурьмы и располагаются в 16c позициях структуры типа пирохлора.

3. Показано, что твердые растворы замещения обладают ионообменными свойствами. Ионообменная емкость при замещении H^+/Na^+ для крайнего твердого раствора составляет 3,1 мг-экв/г, а коэффициент взаимодиффузии − $2{,}2\cdot10^{-13}$ $м^2/с$, 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 ºС 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 ($[BO_3]^-$, где B = V, Sb) структуры типа пирохлора.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

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

2. Синтез твёрдых растворов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6\cdot nH_2O$ со структурой типа пирохлора / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров, И.Н. Ковалев, Ю.А. Лупицкая, Д.М. Галимов // Бутлеровские сообщения. − 2018. − Т. 55, № 8. − С. 24-30.

3. 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.

4. Термолиз гидрата пентаоксида сурьмы / **Л.Ю. Коваленко**, Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров, Т.Н. Исаева, Д.М. Галимов // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55, № 6. – С. 628-634.

5. Ion exchange of H^+/Na^+ in polyantimonic acid, doped with vanadium ions / **L.Yu. Kovalenko**, V.A. Burmistrov, et al // Pure and Applied Chemistry. – 2020. – V. 92, Issue 3. – P. 505-514.

6. Состав и структура фаз, образующихся при термолизе твердых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6\cdot nH_2O$ / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров, Д.А. Захарьевич // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2020. – Т. 22, №1. – С. 75-83.

Материалы и тезисы докладов научных конференций:

7. Механизм замещения H^+/K^+ полисурьмяной кислоты / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров // Тезисы докладов XXV Российская молодёжной научной конференции, посвящённой 95-летию основания Уральского университета «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 22-24 апреля 2015г., г. Екатеринбург. – Екатеринбург, 2015. − С. 257-259.

8. Кинетика ионного обмена H^+/Me^+ (где Me^+ - Na^+, K^+) в мелкодисперсных частицах полисурьмяной кислоты / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров // Материалы 5-ой конференции с элементами научной школы для молодёжи «Органические и гибридные наноматериалы», 29 июня – 2 июля 2015г., г. Иваново – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2015. − С. 128−132.

9. Исследование кинетики ионного обмена H^+/Na^+ полисурьмяной кислоты / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров // Сборник тезисов 3-ей Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», 29 июня - 3 июля 2015г., г. Черноголовка. –Черноголовка: ИФТТ РАН, 2015. – С.159-160.

10. Термолиз полисурьмяной кислоты / **Л.Ю. Коваленко**, Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Сборник тезисов докладов «International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC -2016)», 16-23 сентября 2016г., г. Санкт-Петербург: в 2 томах. – Санкт-Петербург: СПбПУ Петра Великого, 2016. – Т.1. – С. 263-266.

11. Исследование кинетики ионного обмена H^+/Me^+ (Me^+ = Na^+, K^+) в полисурьмяной кислоте / **Л.Ю. Коваленко**, А.А. Бирюкова // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 26-30 сентября 2016: в 5 томах, г. Екатеринбург – Екатеринбург, 2016. – Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – Т. 2а: Химия и технология материалов, включая наноматериалы. – С. 345.

12. Синтез и структура ванадиевосурьмяной кислоты / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров, А.А. Бирюкова // Сборник тезисов докладов X Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев-2017», 3-7 апреля 2017г., г. Санкт-Петербург. – Санкт-Петербург: СпБГУ, 2017. – С. 133.

13. Ионообменные свойства ванадиевосурьмяной кислоты / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров, А.А. Бирюкова // Тезисы докладов XXVII Рос. молодёж. науч. конф., посвящённой 175-летию со дня рожд. проф. Н.А. Меншуткина «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 26-28 апреля 2017г., г. Екатеринбург. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – С. 179-180.

14. Исследование транспорта протонов в ванадиевосурьмяной кислоте методом диэлектрической спектроскопии / **Л.Ю. Коваленко**, Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Сборник тезисов Четвёртой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», 25-29 июня 2017 г., г. Суздаль. – Суздаль, 2017. – С. 118-119.

15. Исследование протонной проводимости ванадиевосурьмяной кислоты / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров, И.Н. Ковалёв // Сборник докладов «Первой международной конференции по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов)», 18-22 сентября 2017г., г. Екатеринбург. – Екатеринбург: Издательский дом «Ажур», 2017. – С. 331-334.

16. Транспорт протонов в ванадиевосурьмяных кислотах / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров, А.А. Бирюкова // Тезисы докладов XXVIII молодёж. науч. конф. с международным участием, посвящённой 100-летию со дня рожд. проф. В.А. Кузнецова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 25-27 апреля 2018г., г. Екатеринбург. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. – С. 275.

17. Термическая устойчивость полисурьмяных кислот, допированных ионами ванадия / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров, И.Н. Ковалев, Ю.А. Лупицкая // Тезисы IV Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», 16-19 мая 2018г., г. Уфа. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – С. 31-33.

18. Синтез и структура полисурьмяной кислоты, допированной ионами ванадия / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров, И.Н. Ковалев // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение», 21–27 мая 2018, г. Санкт-Петербург. – СПб.: Типография «НОВБЫТХИМ», 2018. – С. 234.

19. Исследование протонной проводимости ванадиевосурьмяной кислоты / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров, Ф.А. Ярошенко // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум», 9-15 июля 2018, г. Улан-Удэ, оз. Байкал. – Улан-Удэ: Издательство Бурятского научного центра СО РАН, 2018. – С. 62-64.
20. Протонный транспорт в полисурьмяной кислоте, допированной ионами ванадия / **Л.Ю. Коваленко**, Ю.А. Лупицкая, В.А. Бурмистров, И.Н. Ковалев // Труды 14 Международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», 9-13 сентября 2018г., Московская обл., г. Черноголовка. – Москва: Издательство «Граница», 2016. – С. 79.
21. Synthesis and proton conductivity of polyantimonic acid, doped with vanadium ions / Yu.A. Lupitskaya, **L.Yu. Kovalenko**, F.A. Yaroshenko, E.A. Bulaeva, E.M. Filonenko // Book of abstracts 13th International Conference on Solid state chemistry, 16-21 September 2018, Pardubice, Czech Republic. - Pardubice: University of Pardubice, 2018. – P. 151.
22. Влияние относительной влажности на протонную проводимость полисурьмяных кислот, допированных ионами ванадия / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров, Ю.А. Лупицкая // Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН—2018)», 8—11 октября 2018 г., г. Воронеж. — Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2018. – С. 524-525.
23. Протонная проводимость полисурьмяной кислоты, допированной ионами ванадия / **Л.Ю. Коваленко**, В.А. Бурмистров, Ю.А. Лупицкая // Тезисы докладов III Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 75-летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН «Горячие точки химии твердого тела: от ноьвых идей к новым материалам», 1-5 октября 2019г., г. Новосибирск. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. – С. 78.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Тарасова, Н.А. Локальная структура и термические свойства фторзамещенных перовскитоподобных сложных оксидов / Н.А. Тарасова, И.Е. Анимица, К.Г. Белова // Известия РАН. Серия Физическая. – 2017. – Т. 81, №5. – С. 694-698.
3. How do the HSDM and Boyd’s model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes / H. Costa, et.al // Adsorption. – 2014. – V. 20. – P. 737-746.
4. 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.
5. Bismuth-doping effect on structural properties and proton conductivity of pyrochlore-type antimonic acid / K. Ozawa, et.al // Solid State Ionics. – 2004. – V. 172. – C. 109-112.
6. Стенина, И.А. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты / И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, №3. – С. 241-251.
7. Silletta, E.V. Unusual Proton Transfer Kinetics in Water at the Temperature of Maximum Density / E.V. Silletta, M.E. Tuckerman, A. Jerschow // Phys. Rev. Lett. – 2018. – V. 121, №7. – 076001.