

Синтез твёрдых растворов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ со структурой типа пирохлора

© Коваленко¹⁺ Лилия Юрьевна, Бурмистров^{1*} Владимир Александрович,
Лулицкая² Юлия Александровна, Ковалев¹ Игорь Николаевич
и Галимов³ Дамир Муратович

¹ Кафедра химии твёрдого тела и нанопроцессов. Челябинский государственный университет.
ул. Молодогвардейцев, 70-Б. г. Челябинск, 454001. Россия.

Тел.: (351) 799-70-63. E-mail: LKovalenko90@mail.ru; burmistrov@csu.ru

² Кафедра физики конденсированного состояния. Челябинский государственный университет.
ул. Братьев Кашириных, 129. г. Челябинск, 454001. Россия.

Тел.: (351) 799-71-17. E-mail: lupitskaya@gmail.com

³ Научно-образовательный центр «Нанотехнологии». Южно-Уральский государственный
университет. Пр. Ленина, 76. г. Челябинск, 454080. Россия.

Тел.: (351) 267-95-64. E-mail: galimovdm@susu.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: твёрдые электролиты, соединения сурьмы, полисурьмяная кислота, структура типа пирохлора, изовалентное допирование, твёрдые растворы замещения.

Аннотация

В работе показана возможность изовалентного допирования ионами ванадия полисурьмяной кислоты $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$, кристаллизующейся в рамках структуры типа дефектного пирохлора (пр. гр. симм. $Fd3m$). Во введении отмечаются преимущества такого способа модификации твёрдых электролитов со структурой типа пирохлора $A_2B_2O_6O'$: сохранение заряда каркаса $[BO_3]$; постоянное количество подвижных протонов; изменение энергии взаимодействия протонов с анионным остовом.

Твёрдые растворы замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ были синтезированы методом соосаждения. Элементный состав полученных образцов изучен двумя независимыми методами: по остатку ионов ванадия в маточных растворах и методом энергодисперсионной спектроскопии. Найденные количества ионов ванадия в твёрдой фазе совпадали в пределах погрешностей используемых методов. С помощью метода рентгенофазового анализа установлено, что твёрдые растворы со структурой типа пирохлора формируются в широком интервале изменения количества ванадия, параметр x может принимать значения $0 < x < 0.48$. Для образцов, в которых $x > 0.48$, на рентгенограммах наблюдалась широкая фоновая линия и перераспределение интенсивностей рефлексов.

В работе исследованы морфология частиц и структурные параметры крайнего твёрдого раствора $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$. На микроснимках данного образца отсутствовали яркие или тёмные участки, были выделены частицы сферической формы размером менее 0.5 мкм. Определён параметр элементарной ячейки образца $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$, который составил 10.314 Å, меньше, чем у полисурьмяной кислоты (10.360 Å). Показано, что данное различие связано с размерами ионов сурьмы и ванадия. А меньшее значение пикнометрической плотности твёрдого раствора $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$ (3.60 г/см³) по сравнению с полисурьмяной кислотой (3.85 г/см³), связано с заполнением 16с-позиций структуры типа пирохлора ионами ванадия.