

Ионный транспорт в гидратированных соединениях на основе полисурьмяной кристаллической кислоты

© Бурмистров¹ Владимир Александрович, Коваленко¹ Лилия Юрьевна, Фирсова² Ольга Александровна, Филоненко² Елена Михайловна и Лупицкая^{2*} Юлия Александровна

¹ Кафедра химии твердого тела и нанопроцессов. Челябинский государственный университет. ул. Молодогвардейцев, 70-Б. г. Челябинск, 454021. Россия.

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

² Кафедра физики конденсированного состояния. Физический факультет. Челябинский государственный университет. ул. Бр. Кашириных, 129. Челябинск, 454001. Россия.

Тел.: 8-908-056-32-92. E-mail: lupitskaya@gmail.com

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: полисурьмяная кристаллическая кислота, ионзамещенные формы, структура типа пирохлора, ионный и протонный транспорт.

Аннотация

В настоящей статье изучены структурные особенности полисурьмяной кристаллической кислоты (ПСК) при ионном обмене и термообработке ее замещенных Ag^+ , H^+ -форм. Из данных качественного рентгенофазового анализа (РФА) следует, что исследуемые соединения кристаллизуются в рамках структуры типа пирохлора (пространственная группа $Fd-3m$). Для фаз, изоморфных данному структурному типу, показано, что с ростом степени замещения α наблюдается перераспределение относительной интенсивности группы рефлексов с четными и нечетными индексами и уменьшение параметра a элементарной ячейки. Данные термогравиметрического анализа позволили заключить, что термолиз ионзамещенных форм ПСК протекает в широком температурном интервале от 297 до 973 К и сопровождается уменьшением массы образцов. С применением метода Ритвельда уточнены структурные характеристики ПСК и ее производных и предложена модель заселения ионами соответствующих металлов по кристаллографическим позициям в рамках структуры типа пирохлора. С помощью комплекса физико-химических методов (термогравиметрических, рентгеновских исследований) установлено влияние гидратации соединений ПСК, имеющих структуру типа пирохлора, на транспортные свойства. Показано, что с ростом степени замещения α в образцах Ag^+ , H^+ -форм ПСК на переменном токе величина удельной проводимости монотонно уменьшается. Увеличение содержания ионов серебра в фазах Ag^+ , H^+ -форм приводит к изменению энергии связи протонов с кристаллической решеткой. При повышенных температурах в гидратированных соединениях ПСК перенос заряда осуществляется ионами серебра. Установлено, что в исследуемых образцах электропроводность может возрастать и при уменьшении количества ионов серебра ($16d$ -позиции частично заполнены Sb^{3+}).