ФГБОУ ВО «ЧелГУ» Особенности структуры полисурьмяной кислоты

Докладчик: Ярошенко Федор Александрович

Аспирант кафедры химии твердого тела и нанопроцессов Челябинского государственного университета

Актуальность

Протонная проводимость гетерополикислот обусловлена большой концентрацией протонов, участвующих в транспорте. Она существенно зависит от количества молекул воды. Удаление протонов приводит к резкому снижению проводимости.

Существует две точки зрения на проводимость неорганических гетерополикислот. Одни авторы считают, что их стоит относить к «глобулярным» гидратам. Другие - что молекулы воды расположены в кристаллической структуре и тогда протонная проводимость зависит от структурных особенностей.

Одним из перспективных соединений, в котором наблюдется протонная проводимость, является полисурьмяная кислота (ПСК). Несмотря на то, что существует множество исследований в интервале 24 – 1000°С, наиболее интересным является изменение состава ПСК до 200°С. Однако этот вопрос до сих пор малоизучен.

Цель: анализ структуры и свойств полисурьмяной кислоты (ПСК) при изменении температур от 24 до 200°С

Задачи:

- Уточнение состава ПСК (24, 200°С);
- Определение структурных параметров ПСК и Р1-фазы;
- Исследование протонной проводимости ПСК (24 – 200°С);
- Разработка модели переноса протонов в ПСК и Р1-фазе.

Объекты и методы исследования

- Образец №1 (ПСК);
- Образец №2 (P_1-фаза – ПСК при 200^0С).

- Метод дериватографии;
- Рентгеновский метод;
- Импедансная спектроскопия;
- Метод ионного обмена.

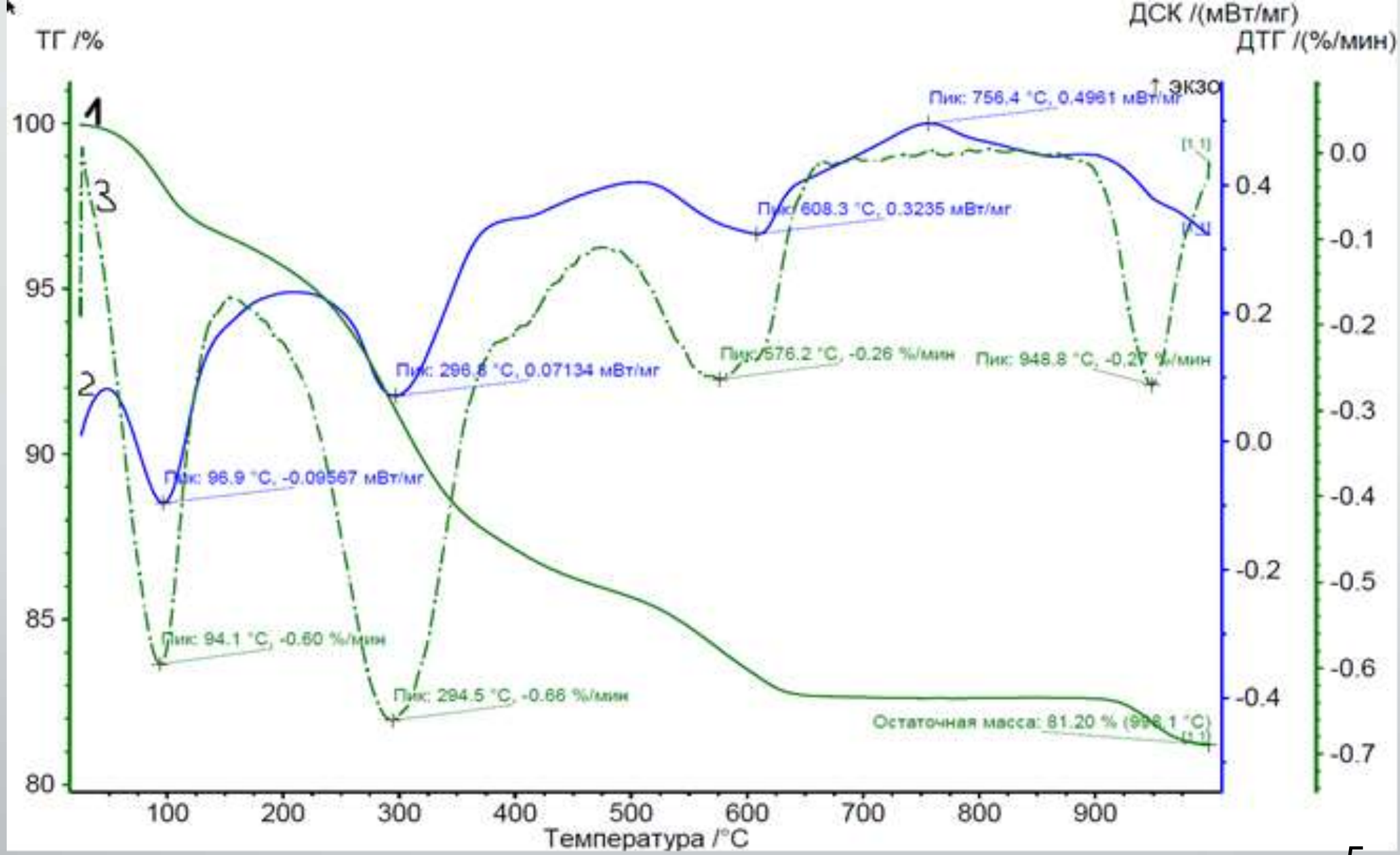


Рис. 1. ТГ, ДТГ, ДСК полисурьмяной кислоты

Табл. 1. Термические превращение ПСК

№	Реакции	t, °C	$\Delta\mu_{экс}$, %	$\Delta\mu_{тео}$, %
1	$Sb_2O_5 \cdot 3H_2O \rightarrow Sb_2O_5 \cdot 2H_2O + H_2O$	24-200	5,85	5,91
2	$Sb_2O_5 \cdot 2H_2O \rightarrow Sb_{0,2}Sb_{1,8}O_{4,1}(OH)_{1,4} + 1,3H_2O + 0,1O_2$	200-360	8,87	8,65
3	$Sb_{0,2}Sb_{1,8}O_{4,1}(OH)_{1,4} \rightarrow Sb_{0,4}Sb_{1,6}O_4(OH)_{0,8}O_{0,2} + 0,3H_2O + 0,1O_2$	360-490	2,96	2,80
4	$Sb_{0,4}Sb_{1,6}O_4(OH)_{0,8}O_{0,2} \rightarrow Sb_2O_{4,34} + 0,4H_2O + 0,135O_2$	500-670	3,75	3,82
5	$Sb_2O_{4,34} \rightarrow Sb_2O_4 + 0,165O_2$	850 - 990	1,74	1,77
	ИТОГО	24-990	23,17	22,95

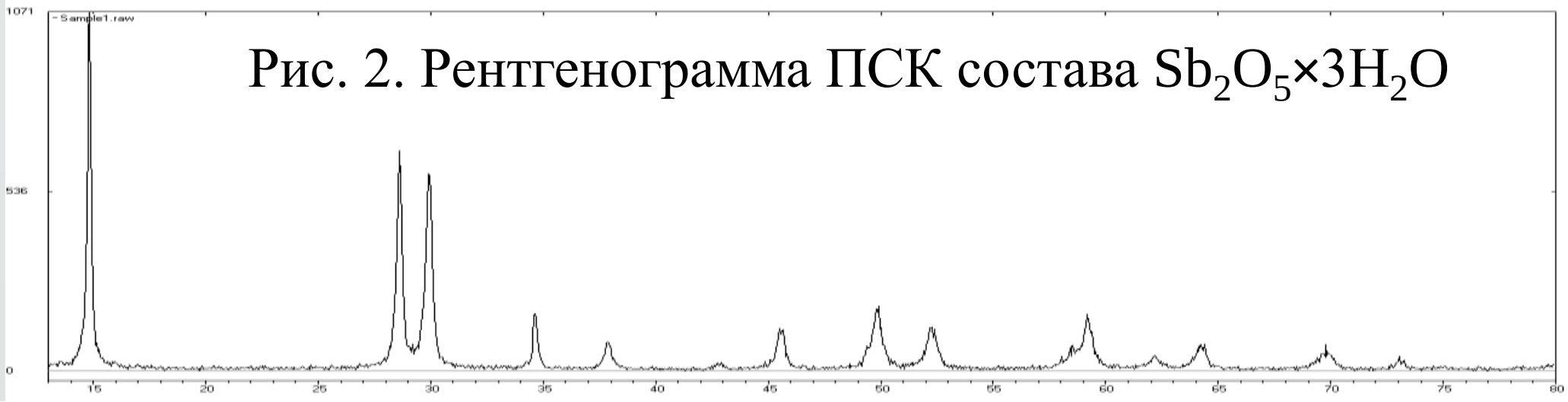


Рис. 2. Рентгенограмма ПСК состава $Sb_2O_5 \times 3H_2O$

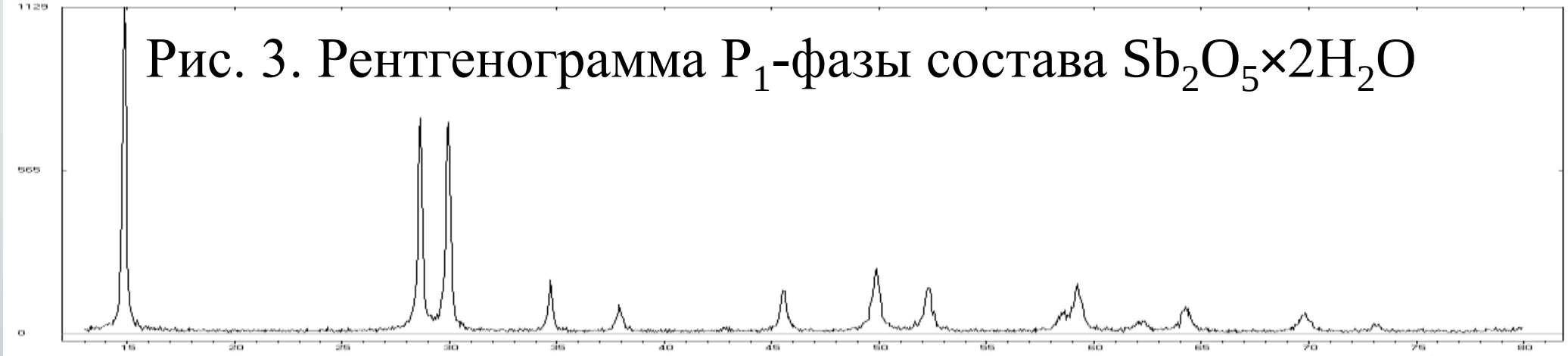


Рис. 3. Рентгенограмма P_1-фазы состава $Sb_2O_5 \times 2H_2O$

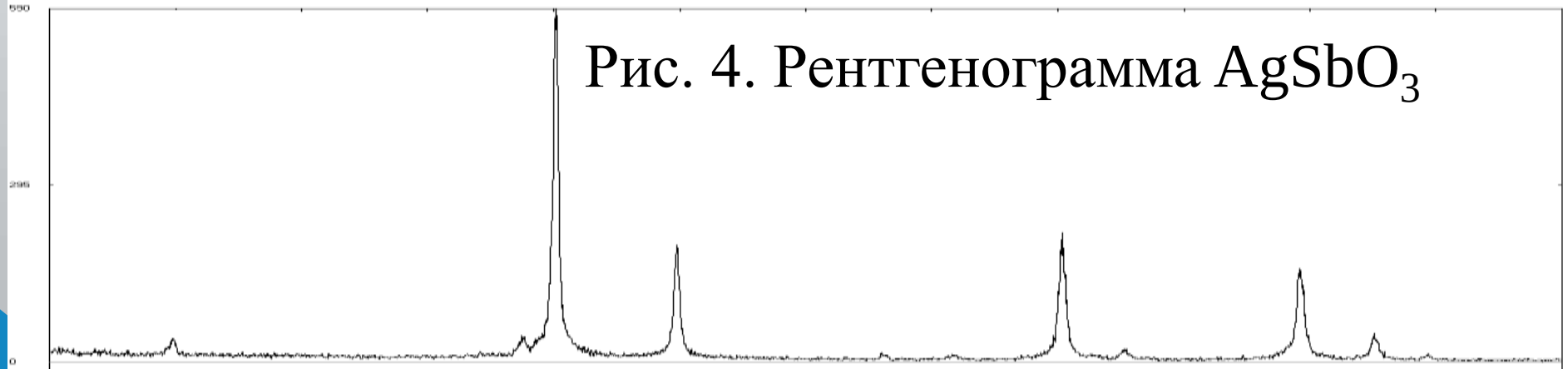


Рис. 4. Рентгенограмма $AgSbO_3$

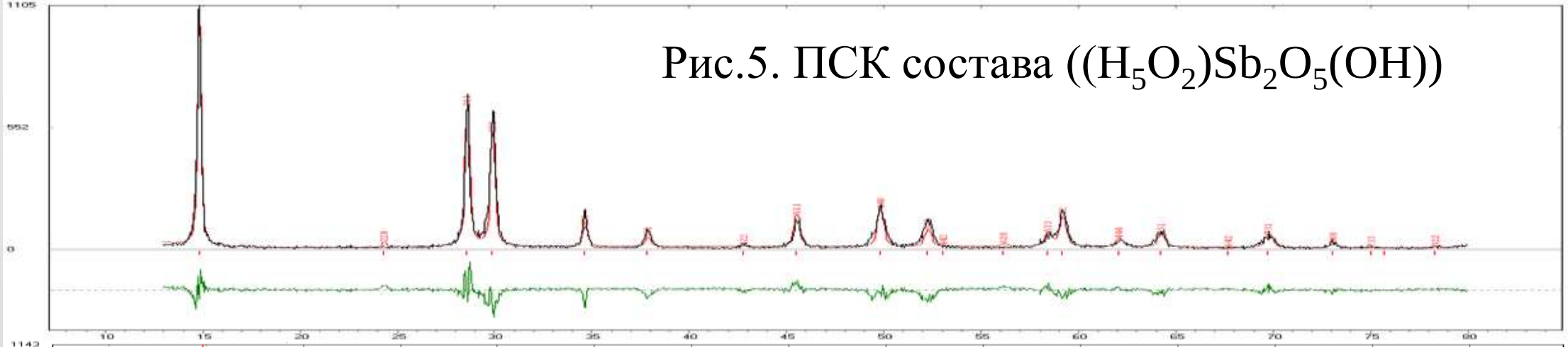


Рис.5. ПСК состава $((H_5O_2)Sb_2O_5(OH))$

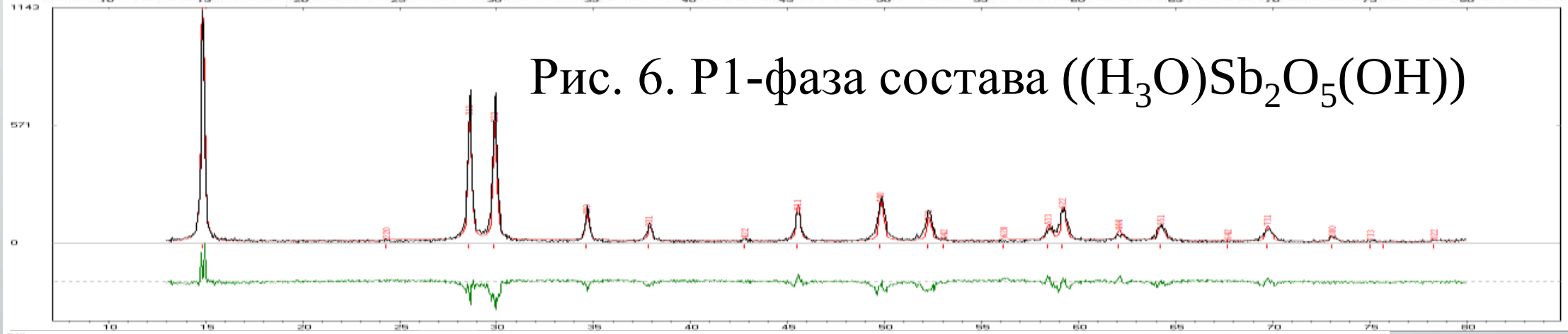


Рис. 6. P1-фаза состава $((H_3O)Sb_2O_5(OH))$

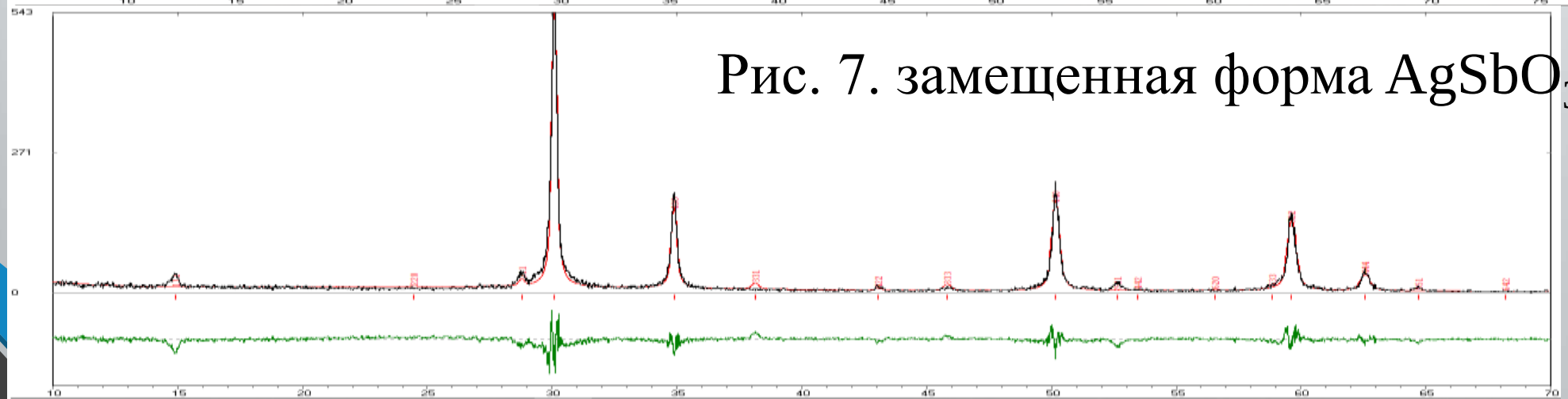
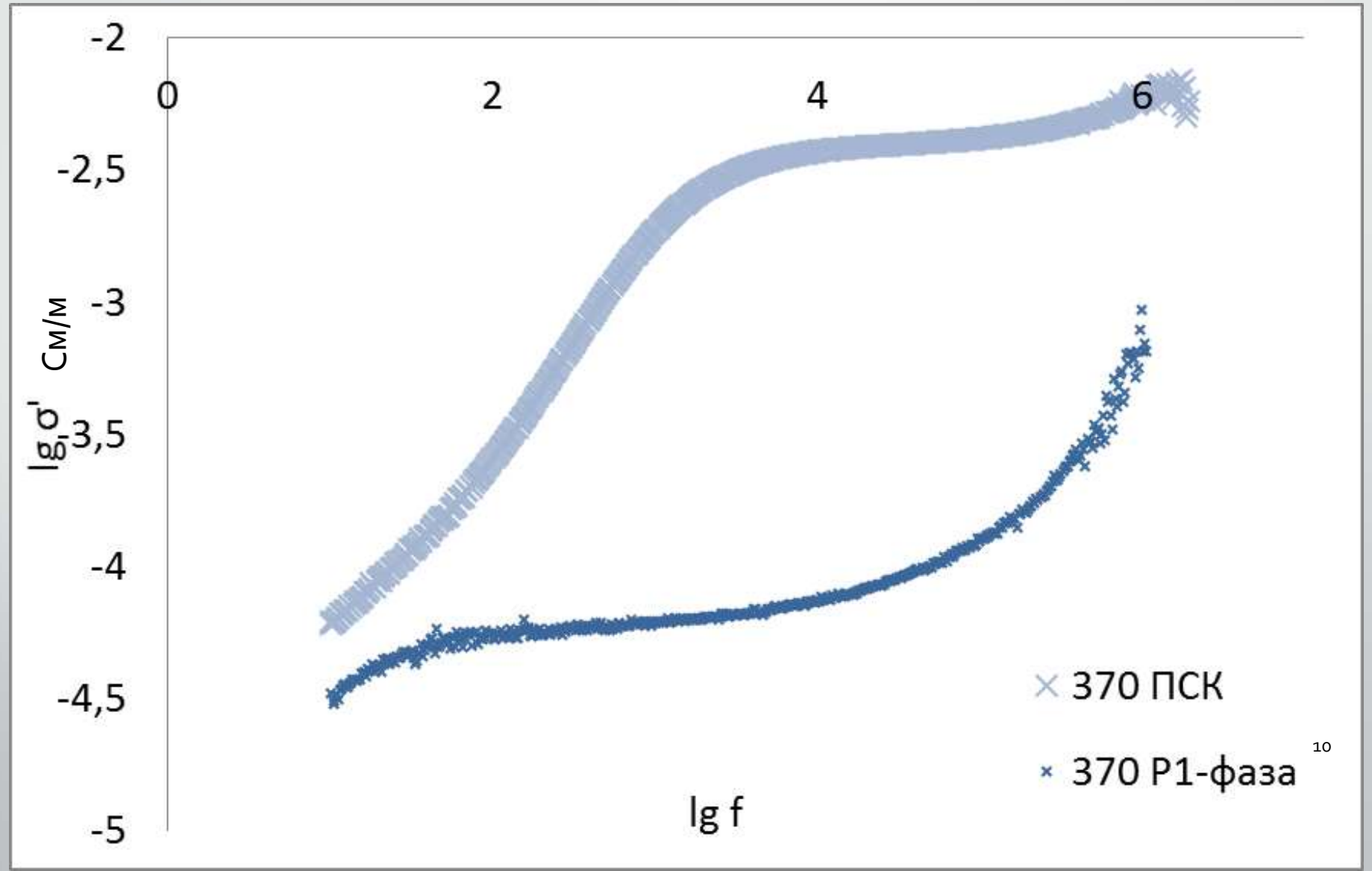


Рис. 7. замещенная форма $AgSbO_3$

Структурные параметры

ПСК состава $((H_5O_2)Sb_2O_5(OH))$		P_1-фаза состава $((H_3O)Sb_2O_5(OH))$		Замещенная форма $AgSbO_3$	
ионы	позиции	**ионы**	позиции	**ионы**	позиции
Sb(V)	16c	**Sb(V)**	16c	**Sb(V)**	16c
O (OH)	48f	**O (OH)**	48f	**O**	48f
H_5O_2	8b	**H_3O**	8b	**Ag**	16d
x	0.295	**x**	0.295	**x**	0.300
a	10. 369	**a**	10.345	**a**	10.279

Рис. 8. Удельная проводимость ПСК и Р1-фазы



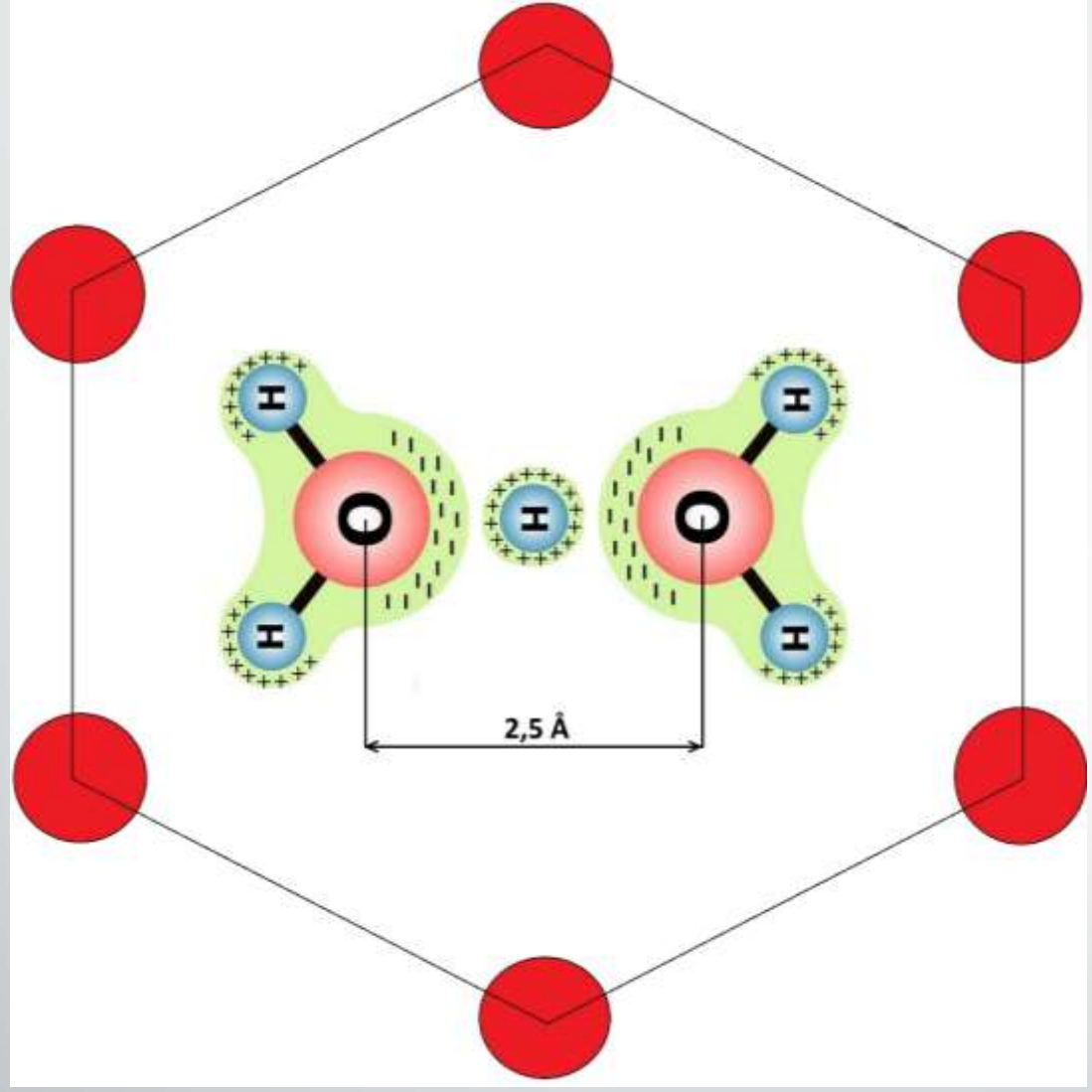


Рис. 9. Диакваион в гексагональной полости структуры типа пирохлора.

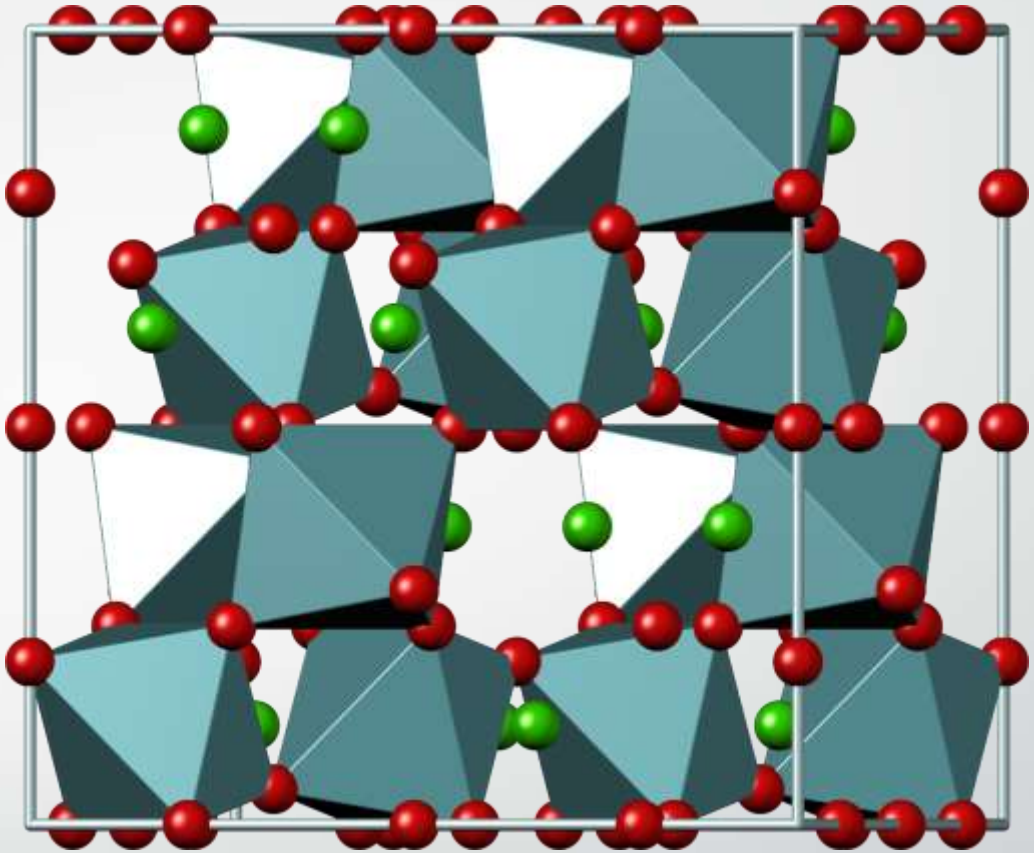
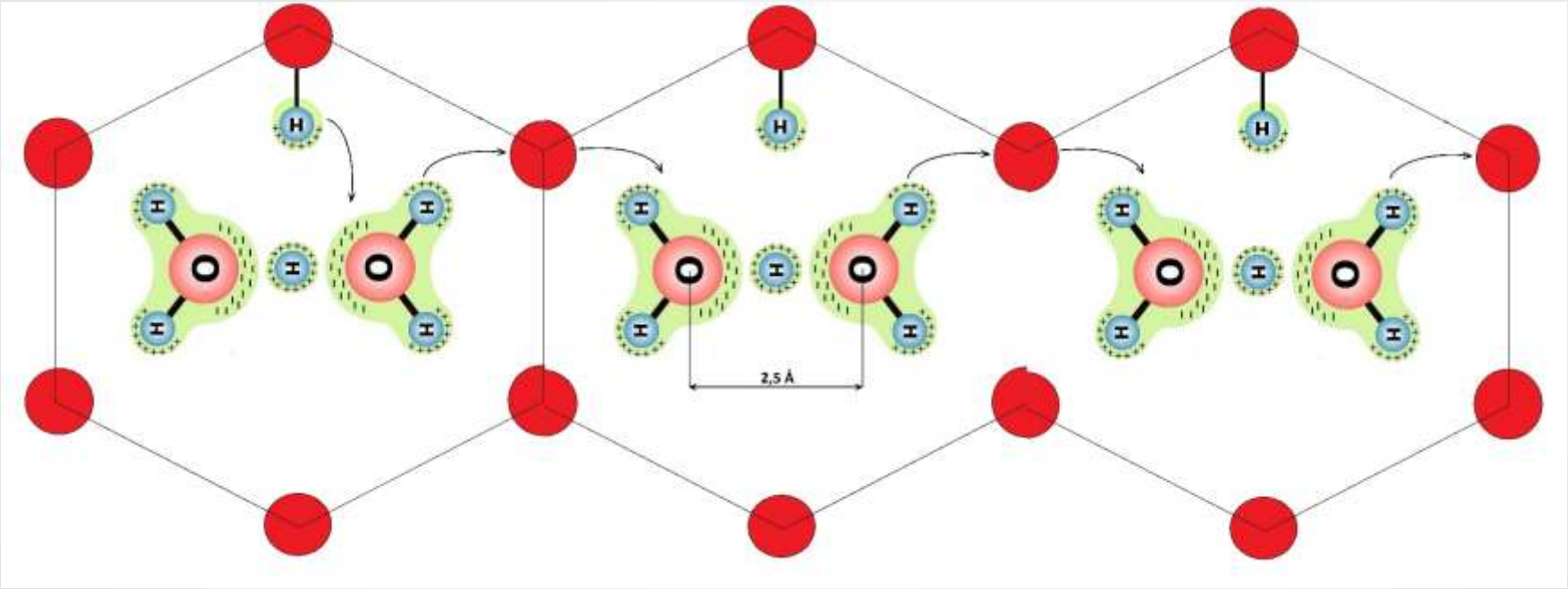


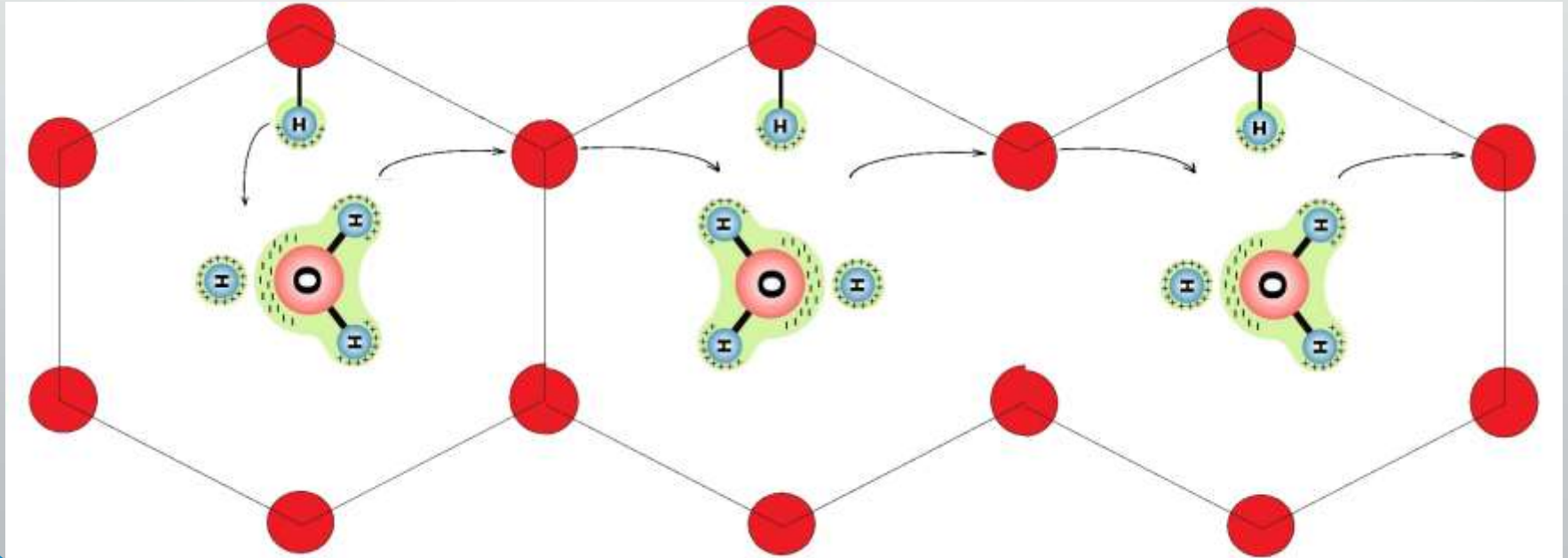
Рис. 10. Элементарная ячейка ПСК

Рис. 11. Транспорт протонов в структуре пирохлора

ПСК



Р1-фаза



Выводы:

- Установлено, что структурные формулы для ПСК и P_1-фазы имеют следующий вид - $(H_5O_2)Sb_2O_5OH$ и $(H_3O)Sb_2O_5OH$ соответственно;
- Анализ структуры показал, что изменения симметрии решетки в интервале до 200^0C не происходит. Удаление молекулы воды из ПСК сопровождается уменьшением параметра элементарной ячейки от 10,369 Å (ПСК) до 10,345 Å (P_1- фаза);
- Показано, что изменение состава приводит к изменению проводимости ПСК: у P_1-фазы проводимость меньше на 2 порядка;
- Предложена модель транспорта протонов в ПСК. Транспорт протона осуществляется по ионам кислорода, располагающимся в 48f-позициях, и диакваионам, находящимся в 8b-позициях, структуры типа пирохлора.

Спасибо за внимание!