

**ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ,
ДОПИРОВАННОЙ ИОНАМИ КАДМИЯ***Новожилова Е.А., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Среди гидратированных гетерополикислот найдено большое число протонных проводников, которые имеют перспективы применения в качестве водородных сенсоров, датчиков влажности и т.д. К таким соединениям относится полисурьмяная кислота (ПСК) состава $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, транспортные свойства которой связывают как с проводимостью по поверхности зерен, так и по каналам структуры. В связи с этим целью работы было определение влияния поверхностной составляющей в общую проводимость. В качестве объектов исследования были выбраны образцы Н- и Cd-форм ПСК.

Синтез Cd-форм проводили путем выдерживания образцов ПСК в растворах сульфата кадмия заданной концентрации в течение 24 часов, после чего образцы отмывали от сульфат-ионов и высушивали на воздухе. РФА образцов проводили методом порошка на дифрактометре ДРОН-3М (фильтр. $\text{CuK}\alpha$ – излучение). Элементный анализ образцов проводили с использованием РФЭС-спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на СЭМ JEOL JSM 6510. Протонпроводящие свойства изучали в интервале частот от 2 МГц до 10 Гц с помощью импедансметра Elins-Z1500J при $\text{RH}=58\%$, $T=25^\circ\text{C}$. Для этого образцы спрессовывали в виде таблеток одинаковой толщины; площадь образцов оценивали по площади поверхности графитового электрода.

Согласно данным РФА, полученные образцы кристаллизуются в структурном типе пироклора (пр.гр.симв. $\text{Fd}3\text{m}$), при этом для Cd-форм фиксируется погашение нечетных рефлексов. Следовательно, ионы кадмия замещают протоны в гексагональных каналах структуры, располагаются в 16d позициях.

Годограф импеданса образцов ПСК и $\text{H}_{0.6}\text{Cd}_{1.4}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ состоит из полукаруга в высоко- и среднечастотной области, отвечающий за транспорт протонов в образце и низкочастотного луча, характеризующего процессы на электродах. Значения проводимости были найдены путем экстраполяции низкочастотного луча годографа импеданса на ось активных сопротивлений. Для образца ПСК величина проводимости составила $1.8 \cdot 10^{-2}$ См/м, а для $\text{H}_{0.6}\text{Cd}_{1.4}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – $7.7 \cdot 10^{-6}$ См/м.

Механизм транспорта заряда в ПСК, согласно литературным данным, основан на скоррелированном транспорте протонов вдоль определенной цепи водородных связей. Вероятно, введение ионов кадмия в гексагональные каналы структуры типа пироклора приводит к разрушению водородных связей внутри каналов структуры и к уменьшению протонной проводимости почти на 4 порядка. Транспорт протонов в Cd-форме может быть осуществлен по поверхности зерен с участием молекул поверхностной воды.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 18-33-00269).