

СТРУКТУРА И ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ВОЛЬФРАМАНАНТИМОНАТАХ И ИХ ГИДРАТИРОВАННЫХ ФОРМАХ

© В. А. Бурмистров, 2013

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия,

burmiatrov@csu.ru

Известно, что гидратированные соединения пятивалентной сурьмы со структурой типа пирохлора являются хорошими протонными проводниками. Однако при прокалке на воздухе соединения оказываются неустойчивыми, протекают процессы дегидратации, восстановления [1], что не позволяет получить ионопроводящую керамику. Стабилизировать исходную пирохлорную структуру можно введением в систему ионов W(VI) и K. При этом антимоноатвольфраматы калия можно получить твердофазным синтезом, а гидратированные формы, имеющих состав $Me_xH_3O_{1-x}SbWO_6$, где Me-K, Li, Na, Ag и NH_4SbWO_6 путем ионного обмена. Наличие большого числа дефектов в катионной подрешетке формирует систему гексагональных каналов, что обуславливает ионный транспорт в соединениях.

Основные результаты сводятся к следующему:

1. При замещении протонсодержащих группировок в вольфрамсурьмяной кислоте (ВСК) на одновалентные ионы (NH_4^+ , Ag^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) не происходит изменение симметрии кристаллической структуры твердой фазы. По мере увеличения степени замещения протонсодержащих группировок в ВСК на Me^+ - и NH_4^+ - ионы наблюдается изменение параметра элементарной ячейки. Установлена корреляция между величиной ионного радиуса Me^+ - ионов и параметром элементарной ячейки Me,H-форм ВСК, что позволяет рассматривать Me,H-формы ВСК как твердые растворы гипотетических гидратированных вольфраматантимонатов металлов состава $Me_8H_3O_{8-x}Sb_8W_8O_{48}$ (Me- Ag^+ , Li^+ , Na^+) в кристаллической ВСК с ограниченной областью растворимости.

2. Протоны в ВСК находятся в виде ионов оксония и молекул воды. Подвижность протонов и величина протонной проводимости существенно зависят от степени гидратации образцов ВСК. При удалении молекул воды из системы наблюдается резкое уменьшение протонной проводимости образцов и увеличение энергии активации. Замещение оксониевых группировок в ПСКК на ионы аммония уменьшает величину протонной проводимости и повышает устойчивость соединений к температурным воздействиям.

В докладе обсуждаются вопросы о расположении протонных группировок в структуре ВСК и вольфраматантимонате аммония, роль дисперсности фаз в процессах переноса заряда. Рассматриваются механизмы протонного транспорта в исследуемых соединениях.

Список литературы

1. Бурмистров В.А. Структура, ионный обмен и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты. Челябинск: ЧелГУ, 2010. 247с.