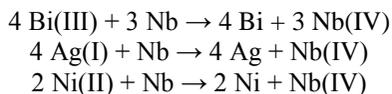


смеси. Электролиты, содержащие хлориды никеля и серебра, готовились растворением безводных хлорида никеля (98 %, Aldrich) и хлорида серебра (99 %, Aldrich), соответственно, в  $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{жв}}$  с барботированием хлороводорода через электролит в течение 2 часов для удаления следов абсорбированной влаги. Все операции с гигроскопичными веществами, включая сборку спектроскопических ячеек, осуществляли в перчаточном боксе, заполненном аргоном, в котором содержание влаги и кислорода контролируется на уровне менее 1 ppm.

Установлено, что вне зависимости от окислителя на ЭСП продуктов реакций наблюдается только один максимум в области 600 нм, а степень окисления ниобия в полученных электролитах была близка к четырем. Таким образом, нами сделан вывод, что в ходе изученных обменных процессов образуются бескислородные хлоридные комплексы ниобия (IV):



Также было показано, что в хлоридных расплавах образуются октаэдрические комплексные ионы  $\text{NbCl}_6^{2-}$ , а пик, наблюдаемый около 600 нм, относится к спин-разрешенному электронному переходу  ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$  в этих шестикоординированных ионах.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ, ДОПИРОВАННОЙ ИНОВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ**

*Ярошенко Ф.А., Меженина О.А.*

Челябинский государственный университет  
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Полисурьмяная кристаллическая кислота (ПСКК) известна тем, что обладает ионнообменными свойствами и протонной проводимостью. ПСКК кристаллизуется в рамках структуры типа пирохлора и представляет собой анионный каркас, состоящий из соединенных вершинами  $(\text{SbO}_3)$  кубооктаэдров. Каркас имеет каналы в направлении (110) по которым может осуществляться транспорт ионов. Допирование ПСКК иновалентными ионами может привести к частичному разупорядочению одной из подрешеток и создать дополнительные вакансии, по которым и может реализоваться транспорт протонов. Однако в литературе исследования по данному вопросу не многочисленны.

В связи с этим, целью работы являлось синтез и исследование структуры ПСКК и ее транспортных свойств.

Для решения поставленной задачи были получены образцы ПСКК допированной ионами  $K^+$ ,  $W^{6+}$  методом твердофазного синтеза, получены Н-формы и исследована протонная проводимость соединений. В качестве исходных реактивов для синтеза образцов были взяты ( $K_2CO_3$ ,  $WO_3$ ) квалификации «хч». Исходные вещества смешивали в агатовой ступке и прокаливали при температуре  $900^\circ C$ . Фазовый состав контролировали методом рентгеновского анализа на дифрактометре ДРОН – 3, (фильтрованное  $CuK\alpha$  излучение). Измерения проводимости проводили мостом переменного тока Р – 5083 при частоте 100 кГц.

Полученные результаты сводятся к следующему:

1. В результате проведенного твердофазного синтеза были получены образцы антимоновольфраматов калия содержащие различное соотношение ионов  $Sb^{5+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $K^+$ ;

2. Получены Н – формы соединений путем замещения калия в растворе серной кислоты;

3. Проведено исследование протонной проводимости в данных соединениях. Показано, что протонная проводимость существенно зависит от влажности и температуры образцов.

В докладе обсуждается возможная модель протонной проводимости в данных соединениях.

## **ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ**

*Коваленко Л.Ю., Бирюкова А.А.*

Челябинский государственный университет

454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Согласно литературным данным, полисурьмяная кристаллическая кислота  $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $2 \leq n < 6$ ) обладает ионообменными свойствами, ионообменная ёмкость  $C_0=5,3$  мг-экв/г. Особенности структуры полисурьмяной кристаллической кислоты (ПСКК) позволяют замещать протонсодержащие группировки на ионы  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ . Величина ионообменной ёмкости и кинетика ионного обмена во многом определяются структурными параметрами, которые могут изменяться в процессе замещения. Однако вопрос об изменении структуры ПСКК при ионном обмене в литературе не рассматривался.