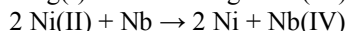
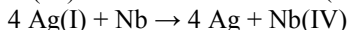
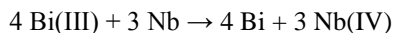


смеси. Электролиты, содержащие хлориды никеля и серебра, готовились растворением безводных хлорида никеля (98 %, Aldrich) и хлорида серебра (99 %, Aldrich), соответственно, в $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{жв}}$ с барботированием хлороводорода через электролит в течение 2 часов для удаления следов абсорбированной 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 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., Меженкина 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 (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 антимонатвольфраматов 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.