

Андреевская И.Н.,
аспирант,
Челябинский
государственный
университет,
Россия

Участник конференции,
Национального первенства
по научной аналитике

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТАВА ФОСФОРСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Приоритетным направлением в области исследований твердых электролитов является поиск материалов с протонной проводимостью. Наибольшей проводимостью при сравнительно низких температурах обладают неорганические кислые соли и гетерополикислоты. Одним из наиболее перспективных соединений, на основе которого могут быть созданы протонные проводники, является полисурьмяная кристаллическая кислота. Ее допирование фосфором может способствовать улучшению свойств получаемого протонного проводника.

В последние десятилетия сформировалось и активно развивается направление – физика и химия твердых электролитов, столь же важное в теоретическом и практическом плане, как ставшее классическими физика металлов, полупроводников и диэлектриков.

Одним из приоритетных направлений в области исследований твердых электролитов является поиск материалов с протонной проводимостью, это связано с перспективами их практического использования, а также новизной получаемых научных данных, характеризующих неизвестные ранее свойства кристаллов.

Большой интерес представляют оксидные соединения с протонной проводимостью. Протонные проводники по их рабочим температурам можно подразделить на низко-, средне- и высокотемпературные.

Изначально высокотемпературные протонные проводники не имеют в своем составе протонсодержащих группировок. Водородные дефекты образуются в результате взаимодействия оксидов с водородосодержащей атмосферой. В связи с этим большое внимание уделяется исследованиям взаимодействия между водяным паром, кислородными вакансиями и протонами.

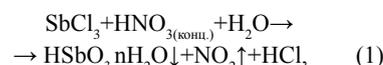
Наибольшей проводимостью при сравнительно низких температурах обладают неорганические кислые соли и гетерополикислоты. До сих пор остается открытым вопрос о структуре протонгидратной подрешетки протонных проводников и механизм протонного транспорта.

Одним из наиболее перспективных соединений, на основе которого могут быть созданы протонные проводники, является полисурьмяная кристаллическая кислота.

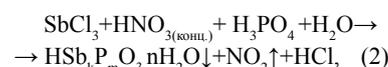
Полисурьмяные кислоты обладают ионообменными свойствами¹. Следует ожидать, что допирование в полисурьмяную кислоту ионов фосфора увеличит концентрацию «кислых» протонов и улучшит протонпроводящие свойства этих соединений. Однако, данные об условиях получения фосфоросурьмяной кислоты, ее структуре немногочисленны.

Для получения полисурьмяной кислоты в качестве исходных реагентов был взят хлорид сурьмы (III) плотностью 2,542 г/см³, к которому

добавляли раствор концентрированной азотной кислоты до образования пятивалентных ионов. К получившемуся раствору приливали дистиллированную воду. Выпавший осадок отмывали и высушивали.



Для получения ФСК с различными соотношениями Sb/P к раствору добавляли различное количество концентрированной фосфорной кислоты с плотностью 0,8615 г/см³ и проводили гидролиз. Полученный осадок высушивали.



Таблица

Соотношение исходных реагентов, состав и тип структуры образующихся фаз²

Состав фаз	Соотношение исходных растворов			Тип структуры	Фаза
	H ₃ PO ₄ (моль)	SbCl ₃ (моль)	P/Sb (от. ед.)		
HSbO ₃ · nH ₂ O	0	1	0	P	Кристаллическая
HSb _{0,90} P _{0,10} O ₃ · nH ₂ O	0,10	0,90	0,11	P	Плохо кристаллическая
HSb _{0,80} P _{0,20} O ₃ · nH ₂ O	0,20	0,80	0,25	P	Плохо кристаллическая
HSb _{0,71} P _{0,29} O ₃ · nH ₂ O	0,29	0,71	0,41	P	Плохо кристаллическая
HSb _{0,67} P _{0,33} O ₃ · nH ₂ O	0,33	0,67	0,49	P	Плохо кристаллическая
HSb _{0,62} P _{0,38} O ₃ · nH ₂ O	0,38	0,62	0,61	P	Плохо кристаллическая
HSb _{0,58} P _{0,42} O ₃ · nH ₂ O	0,42	0,58	0,71	P	Плохо кристаллическая
HSb _{0,53} P _{0,47} O ₃ · nH ₂ O	0,47	0,53	0,89	P	Плохо кристаллическая
HSb _{0,51} P _{0,49} O ₃ · nH ₂ O	0,49	0,51	0,96	P	Плохо кристаллическая
HSb _{0,48} P _{0,52} O ₃ · nH ₂ O	0,52	0,48	1,08	P	Плохо кристаллическая
HSb _{0,45} P _{0,55} O ₃ · nH ₂ O	0,55	0,45	1,22	P	Плохо кристаллическая
HSb _{0,36} P _{0,64} O ₃ · nH ₂ O	0,64	0,36	1,78	P	Плохо кристаллическая
HSb _{0,29} P _{0,71} O ₃ · nH ₂ O	0,71	0,29	2,45	-	Аморфная
HSb _{0,25} P _{0,75} O ₃ · nH ₂ O	0,75	0,25	3,00	-	Аморфная
HSb _{0,22} P _{0,78} O ₃ · nH ₂ O	0,78	0,22	3,55	-	Аморфная

P – структура тина пирохлора

¹ Бурмистров В.А. Структура, ионный обмен и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты: монография / В.А. Бурмистров. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2010. – 247 с.

² Андреевская И.Н., Бурмистров В.А. Образование протонпроводящих фаз фосфоросурьмяной кислоты при гидролизе растворов хлорида сурьмы и фосфорной кислоты // Высокие технологии, фундаментальные исследования, экономика. – Т. 2: сборник статей Двенадцатой международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 08-10 декабря 2011 года, Санкт-Петербург, Россия / под ред. А.П. Кудинова. – СПб.: Изд-во Политехи. ун-та, 2011. – С. 140-142.

В результате, были получены образцы полисурьмяной кислоты допированной фосфором в соотношении P/Sb от 0 до 3,55. Состав полученных образцов определяли методом дериватографии в интервале температур от 60° до 800°C (Derivatograph Q-1000 system: E. Paulik, J. Paulik, L. Erdey). Фазовый состав образцов контролировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Полученные результаты сводятся к следующему: при нагревании образцов наблюдается изменение массы, это объясняется удалением из вещества летучей фракции в интервале от 25 до 100 °С.

На дериватограммах можно выде-

лить 5 стадий с максимальной скоростью удаления газообразных продуктов при температурах 100, 210, 380, 550, 760°C. Наибольшая потеря массы наблюдается при соотношении P/Sb = 0, при увеличении содержания фосфора в образцах, потеря массы уменьшается. Изменение массы, по-видимому, обусловлено процессами дегидратации, восстановлением Sb^{5+} до Sb^{3+} и удалением кислорода.

Литература:

1. Бурмистров В.А Структура, ионный обмен и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты: монография / В.А. Бур-

мистров. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2010. – 247 с.

2. Андреевская И.Н., Бурмистров В.А. Образование протонпроводящих фаз фосфорсурьмяной кислоты при гидролизе растворов хлорида сурьмы и фосфорной кислоты // Высокие технологии, фундаментальные исследования, экономика. Т. 2: сборник статей Двенадцатой международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 08-10 декабря 2011 года, Санкт-Петербург, Россия / под ред. А.П. Кудинова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – С. 140-142.



International multilingual social network
for scientists and intellectuals

International intellectual portal «PlatoNick» is a multilingual, open resource intended to facilitate the organization of multifaceted communication of scientists and intellectuals, promulgate their authoritative expert conclusions and consultations. «Platonick» ensures familiarization of wide international public with works of representatives of scientific and pedagogic community. An innovation news line will also be presented on the «Platonick» portal.

Possibility of the informal communication with
colleagues from various countries;

Demonstration and recognition of creative
potential;

Promulgation and presentation of author's
scientific works and artworks of various
formats for everyone interested to review.



<http://platonick.com>