

## Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2507>

Поступила в редакцию 24.01.2020

Принята к публикации 15.02.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК546.865-31 + 543.573 + 544.015.4

## Состав и структура фаз, образующихся при термолизе твердых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$

© 2020 Л. Ю. Коваленко<sup>✉</sup>, В. А. Бурмистров, Д. А. Захарьевич

Челябинский государственный университет,  
ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск 454001, Российская Федерация

### Аннотация

В соединениях, кристаллизующихся в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. Fd3m) общей формулы  $A_2B_2X_6X'$ , на месте катионов А могут находиться двух- или трёхзарядные ионы, на месте В – четырёх- или пятизарядные ионы. В большом количестве работ рассматриваются вопросы формирования таких структур в зависимости от природы и размеров катионов А и В, мало внимания уделяется определению температурных интервалов их устойчивости. Поэтому целью данной работы являлось исследование термолиза твердых растворов замещения  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$  в интервале температур 25–700 °С, определение влияния природы катиона В (Sb, V) на устойчивость структуры типа пирохлора при нагревании.

Твердые растворы замещения были получены методом соосаждения. В качестве объектов исследования выбраны образцы  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ , содержащие по данным элементного анализа 0; 5 ( $x = 0.10$ ); 15 ( $x = 0.30$ ); 20 ( $x = 0.40$ ); 24 ( $x = 0.48$ ) ат.% ванадия. С помощью метода ИК-спектроскопии анализировали изменение протонгидратной подрешетки в образцах, содержащих различное количество  $V^{+5}$ . Рентгенофазовый и термогравиметрический анализ образцов позволил смоделировать процесс термолиза и определить состав фаз на каждой стадии.

Показано, что при температурах 25–400 °С происходит удаление протонсодержащих группировок из гексагональных каналов структуры типа пирохлора. Увеличение количества ионов  $V^{+5}$  в твердых растворах изменяет энергию связи протонов с ионами кислорода  $[VO_3]^-$ -октаэдра, что приводит к смещению границ стадий: ионы оксония и молекулы воды удаляются при более высоких температурах, а гидроксид-ионы при более низких температурах. Повышение температуры выше 500 °С приводит к разрушению структуры по причине удаления кислорода из  $[VO_3]^-$ -октаэдров. Предложена модель заполнения атомами кристаллографических позиций структуры типа пирохлора для фаз, которые образуются при термолизе  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$  при температурах 25–400 °С.

Установлены структурные формулы твердых растворов -  $(H_3O)Sb_{2-x}V_xO_5(OH) \cdot nH_2O$ , где  $0 < x \leq 0.48$ ,  $0 < n \leq 1.1$ . Показано, что на температурные интервалы стадий термолиза влияет энергия связи протонов с ионами кислорода  $[VO_3]^-$ -октаэдров, где В = V, Sb, формирующих каркас структуры. При этом в рамках структуры типа пирохлора исследуемые твердые растворы устойчивы до 400 °С.

**Ключевые слова:** структура типа пирохлора, соединения сурьмы, полисурьмяная кислота, твёрдые растворы замещения, термический анализ, фазовые превращения.

**Источник финансирования:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00269) и Фонда поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО «ЧелГУ».

**Для цитирования:** Коваленко Л. Ю., Бурмистров В. А., Захарьевич Д. А. Состав и структура фаз, образующихся при термолизе твердых растворов замещения  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 75-83. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2507>

✉ Коваленко Лилия Юрьевна, e-mail: LKovalenko90@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе пирохлора, общей формулы  $A_2B_2X_6X'$ , уже более пятидесяти лет привлекают внимание учёных [1–6]. Причиной тому является элементное разнообразие – на месте катионов А могут находиться двух- или трёхзарядные ионы, на месте В – четырёх- или пятизарядные ионы, и как следствие, многообразие свойств пирохлоров: магнитных [7, 8], фотокаталитических [9, 10], диэлектрических [11] и др. Большое внимание авторы уделяют изучению формирования структуры в зависимости от радиусов ионов и их расположения по кристаллографическим позициям [1, 12, 13]. Так, было показано, что такой структурный тип для соединений предпочтителен, когда соотношение радиусов А и В-катионов:  $1.46 \leq r(A)/r(B) \leq 1.61$  [12, 14]. Для оксидных систем, в которых на месте X находятся атомы кислорода, наиболее важными в определении, будет ли образовываться структура пирохлора, являются характеристики  $[VO_3]^-$ -октаэдров [15]. При этом мало внимания уделяется изучению устойчивости соединений, кристаллизующихся в структуре типа пирохлора, при нагревании. Особенности термолитза исследованы только для нескольких составов [16–20].

В данной работе в качестве модельной системы были выбраны образцы полисурьмяной кислоты (ПСК), допированные ионами ванадия, состава  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ . При распределении атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора вакантными остаются 8b позиции, на месте катионов А расположены протоны и ионы оксония, а в качестве В выступают ионы  $Sb^{+5}$ ,  $V^{+5}$  [21]. В результате этого формируется ажурный каркас дефектной структуры, состоящий из  $[VO_3]^-$ -октаэдров, соединённых вершинами, и имеющий каналы с гексагональными полостями, в которых находятся протоны, ионы оксония и молекулы воды. Допирование ПСК ионами  $V^{+5}$  приводит к изменению энергии связи протонов с  $[VO_3]^-$  и, как следствие, росту протонной проводимости [22].

Согласно [23–25], большое влияние на стабилизацию фазы ПСК при высоких температурах оказывают протонсодержащие группировки, находящиеся в каналах структуры. Следовательно, допирование ПСК ионами  $V^{+5}$  должно изменить устойчивость фазы при нагревании. Поэтому целью данной работы являлось исследование термолитза твердых растворов замещения  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$  в интервале температур 25–700 °С, установления состава и структуры фаз на

каждой стадии термолитза, определение влияния природы катиона В (Sb, V) на устойчивость структуры типа пирохлора при нагревании.

## 2. Экспериментальная часть

Синтез образцов проводили методом осаждения растворов ванадата натрия и трёххлористой сурьмы, предварительно окисленной азотной кислотой, в избытке дистиллированной воды по методике, описанной в [21]. Полученный осадок отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции фильтрата на ионы хлора, высушивали на воздухе и выдерживали длительное время при комнатной температуре в обычных условиях ( $T = 25$  °С,  $RH \approx 60$  %). Все используемые реактивы были аналитической чистоты.

Соотношения ванадия и сурьмы (ат.%) в образцах находили с учетом данных рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Quant'X, чувствительность прибора <1 ppm.

В предыдущих работах [21, 26] было показано, что в рамках структуры типа пирохлора твёрдый раствор замещения  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$  формируется при  $0 < x \leq 0.48$ . Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны мелкодисперсные порошки, содержащие по данным элементного анализа 0; 5 ( $x = 0.10$ ); 15 ( $x = 0.30$ ); 20 ( $x = 0.40$ ); 24 ( $x = 0.48$ ) ат.% ванадия.

Спектры ИК-поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 в диапазоне частот от 500 до 4000  $cm^{-1}$ . Для этого образцы смешивали с порошком KBr и растирали до мелкодисперсного состояния с последующим прессованием смеси в пресс-форме, в результате получалась полупрозрачная таблетка.

Образцы фаз на разных стадиях термолитза получали путем длительной прокалики твёрдых растворов на воздухе при температурах 400 и 650 °С.

Структурные исследования исходных и прокалённых образцов выполнили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (фильтрованное  $CuK\alpha$ -излучение) в диапазоне углов дифракции  $10 \leq 2\theta \leq 70$  град.

Термические исследования образцов провели на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449F5 Jupiter в атмосфере воздуха. Фиксировали изменение массы образца и скорость её изменения при нагревании 10 °С/мин в интервале температур 24–700 °С, чувствительность весов – 100 мг. Образцы взвешивали на аналитических весах с точностью 0.0001 г до и после нагревания.

Для количественной оценки термического разложения образцов находили величину относительного изменения массы  $\Delta\mu_{\text{ТГ}}$ :

$$\Delta\mu_{\text{ТГ}} = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_k}, \quad (1)$$

где  $\Delta m_i$  – изменение массы на данной стадии термического разложения,  $\Delta m_k$  – масса конечного продукта.

Исходя из количества удалённых продуктов на каждой стадии, был смоделирован процесс термолиза твердых растворов. Для оценки правильности выбранной модели находили величину относительного изменения массы образцов  $\Delta\mu_{\text{T}}$ :

$$\Delta\mu_{\text{T}} = \frac{\Delta M_{ri}}{\Delta M_{rk}}, \quad (2)$$

где  $\Delta M_{ri}$  – изменение молекулярной массы продукта термолиза на данной стадии термического разложения,  $\Delta M_{rk}$  – молекулярная масса конечного продукта разложения – смеси двух фаз  $\text{Sb}_2\text{O}_{4,3(4)}$  и  $\text{VSbO}_4$  – с учетом заданного соотношения V/Sb. Модель подбирали таким образом, чтобы расхождение между  $\Delta\mu_{\text{ТГ}}$  и  $\Delta\mu_{\text{T}}$  было наименьшим.

### 3. Результаты и обсуждение

Изовалентное допирование ПСК, кристаллизующейся в структурном типе пироклора, должно привести к изменению структуры протонгидратной подрешетки при сохранении заряда основного каркаса [21, 22].

На ИК-спектрах ПСК и допированных форм можно выделить широкую сложную полосу поглощения в области  $3700\text{--}2700\text{ см}^{-1}$  (рис. 1), которая соответствует вовлеченным в водородную связь  $\nu\text{O--H}$  колебаниям гидроксид-ионов и молекул воды [24, 27, 28]. В данной области можно выделить два максимума (рис. 1): при  $3400\text{ см}^{-1}$ , который относят к колебаниям молекул слабовязанной воды, и  $3250\text{ см}^{-1}$ , отвечающий за колебания гидроксид-ионов и молекул воды, возмущенных поверхностным полем кристаллической решетки [29–31].

Полоса поглощения при  $3250\text{ см}^{-1}$  с увеличением количества  $\text{V}^{+5}$  смещается в область меньших частот (рис. 1). Так, для крайнего твердого раствора ( $x = 0.48$ ) максимум полосы имеет значение  $3200\text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Согласно [28, 32, 33], смещение частоты валентного колебания гидроксид-ионов в сторону низких частот (красное смещение коллективных симметричных колебаний) при возникновении водородной связи

обусловлено уменьшением силовой постоянной самой O–H-связи. Следовательно, допирование ПСК ионами  $\text{V}^{+5}$  уменьшает энергию взаимодействия протонов с анионами кислорода  $[\text{VO}_3]^-$ -октаэдра и, как следствие, приводит к ослаблению водородных связей в гексагональных каналах структуры.

В области деформационных колебаний на спектрах фиксируются интенсивные полосы поглощения при  $1400, 1640\text{ см}^{-1}$ , которые отвечают деформационным колебаниям  $\delta(\text{Sb}^{+5}\text{-OH})$  и деформационным колебаниям молекул воды соответственно (рис. 1) [24, 27]. Интенсивность полосы при  $1700\text{ см}^{-1}$ , отвечающей деформационным колебаниям ионов оксония, с увеличением количества  $\text{V}^{+5}$  уменьшается. Область деформационных колебаний менее чувствительна к образующимся различным по прочности водо-

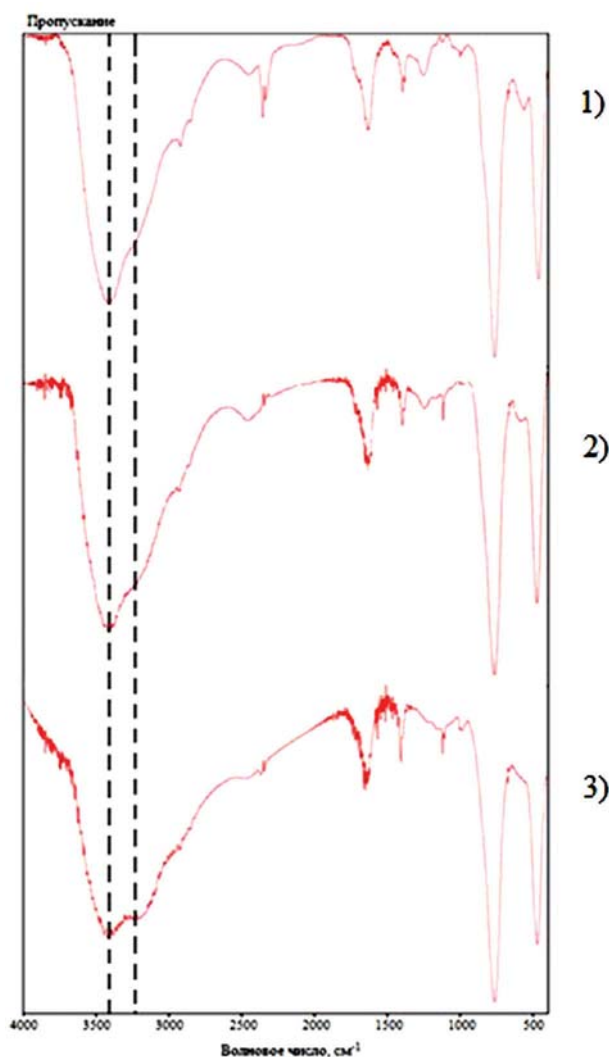


Рис. 1. ИК-спектры образцов  $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , в которых  $x$ : 0 (1); 0.10 (2); 0.48 (3)

родным связям, чем область валентных колебаний, поэтому не наблюдается смещение полос деформационных колебаний в низкочастотную область (рис. 1) [28, 34].

Полосы поглощения при  $770$  и  $450\text{ см}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям  $\nu(\text{Sb}^{+5}-\text{O})$ . Для допированных форм не наблюдается появление дополнительных полос поглощения, отвечающих связям  $\text{V}-\text{O}$  [35]. Отсутствие дополнительных полос подтверждает схожесть области «отпечатков пальцев» связей  $\text{V}-\text{O}$  и  $\text{Sb}-\text{O}$  в сложных оксидах.

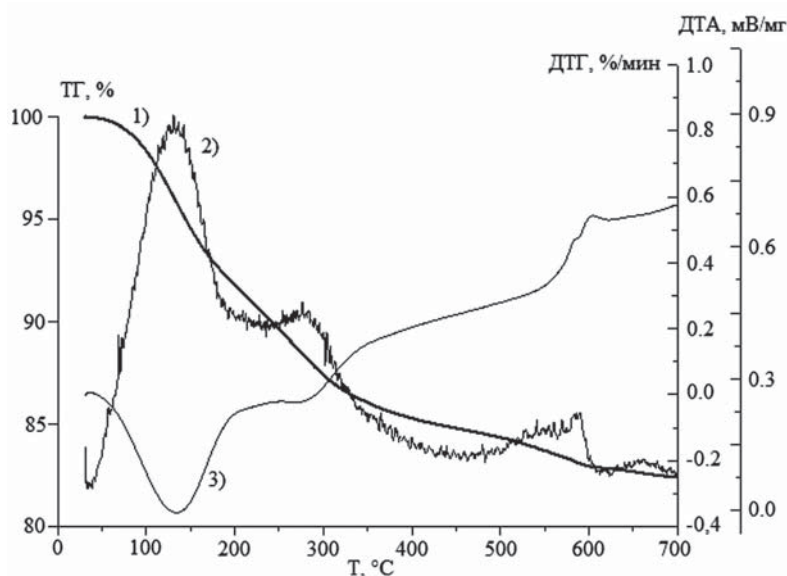
По данным термогравиметрии образца  $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , на кривой ДТГ можно выделить широкие максимумы при температурах  $140$  (I и II стадии),  $280$  (III стадия) и  $560$  (V стадия)  $^{\circ}\text{C}$  (рис. 2). Согласно литературным данным [24], в области  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  при термолитзе гидратированных оксидов и кислот должны удаляться молекулы адсорбированной воды (I стадия), а при более высоких температурах ( $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – молекулы воды, находящиеся вблизи кристаллической решётки (II стадия). Считали, что первый широкий максимум отражает наложение I и II стадий (рис. 2). С увеличением количества  $\text{V}^{+5}$  в твердом растворе максимум на кривой ДТГ при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  смещается в область меньших температур, его интенсивность уменьшается (рис. 3). Однако по данным кривой ТГ (рис. 2) в данном температурном диапазоне наблюдается потеря массы (IV стадия). Для выяснения стадийности термолитза, был проведен рентгенофазовый анализ образцов, прокалённых при температурах  $400$  и  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

На рентгенограмме образца  $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  после прокаливания при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 4) линии становятся малоинтенсивными, однако положение рефлексов совпадает с исходной рентгенограммой.

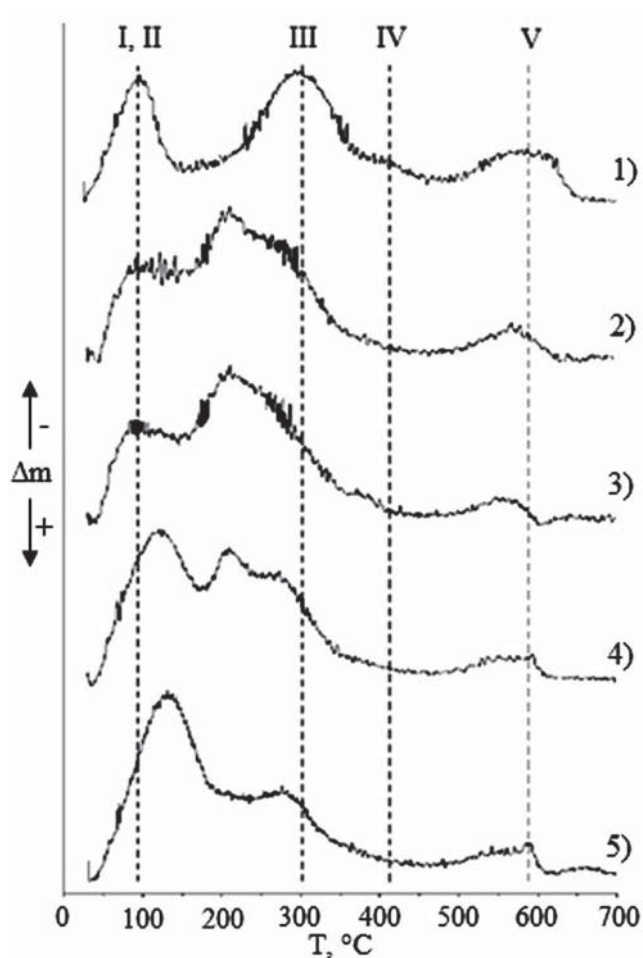
Рефлексы с нечётными индексами погасают, что наблюдается и у недопированного образца ПСК [24], и свидетельствует о дегидратации соединений и перестройке структуры [23, 24, 34]. В интервале температур  $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит разложение соединений и образование двух фаз, одной из которых является  $\text{Sb}_2\text{O}_{4.3(4)}$ , другой – фаза  $\text{VSbO}_4$ , имеющая кристаллическую структуру типа рутила (пр. гр. симм.  $\text{P4}_2/\text{mnm}$ ) [36, 37].

Согласно данным полнопрофильного рентгеновского анализа [26], проведённого для твердых растворов  $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $0 < x \leq 0.48$ , ионы  $\text{Sb}^{+5}$  и  $\text{V}^{+5}$  статистически располагаются в 16с позициях структуры и с анионами кислорода и гидроксильными группами, занимающими 48f-позиции, образуют  $[\text{VO}_3]^-$ -октаэдры. Ионы оксония и молекулы воды статистически заполняют 16d позиции, находятся в гексагональных каналах. Изменение рентгеновской картины при температуре выше  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  обусловлено удалением протонов из 16d позиций структуры, переходом ионов  $\text{Sb}^{+5}$  и  $\text{V}^{+5}$  из октаэдрических позиций в кубические [24]. Таким образом, твердые растворы замещения  $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в рамках структуры типа пирохлора устойчивы до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Для определения состава фаз на разных стадиях термолитза воспользовались следующими предположением [24]: при термических превращениях количество атомов сурьмы и вана-



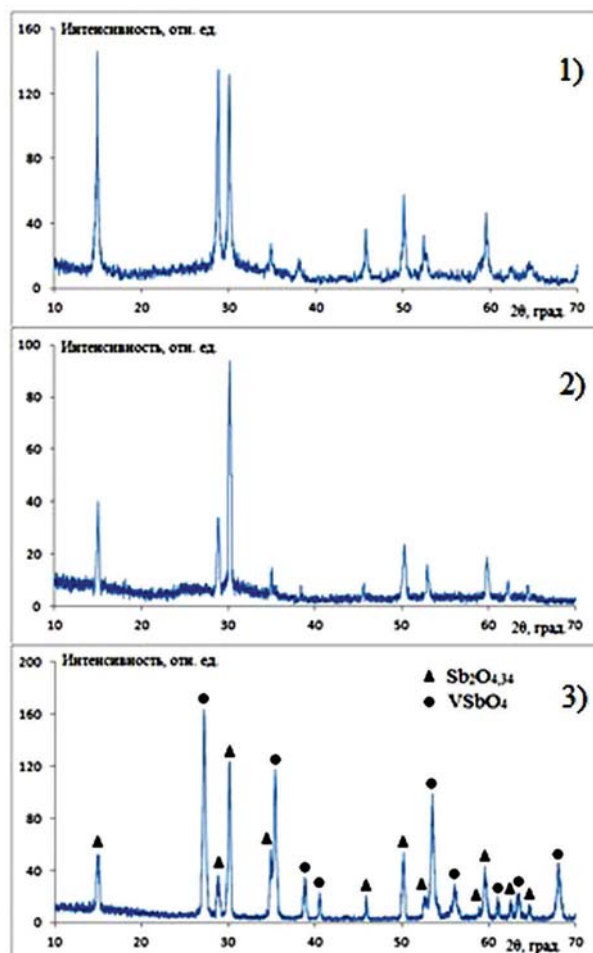
**Рис. 2.** Зависимости изменения массы – ТГ (1), скорости изменения массы – ДТГ (2) и изменения теплового потока – ДТА (3) образца  $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от температуры



**Рис. 3.** Зависимости скорости изменения массы (ДТГ) от температуры образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ , в которых  $x$ : 0 (1); 0.10 (2); 0.30 (3); 0.40 (4); 0.48 (5); римскими цифрами I-V обозначены номера стадий

дия не меняется, молекулы воды и кислорода удаляются в разных температурных интервалах. Согласно данным масс-спектрометрии [24], в интервале температур 24–500 °С происходит удаление молекул воды (18 ат. масс.), а в интервале 500–700 °С – удаление молекул кислорода (32 ат. масс.). Расчеты относительного изменения массы проводили с помощью уравнений 1 и 2, результаты представлены в табл. 1.

Совпадения экспериментальных и расчетных значений потери массы (табл. 1) указывают на корректное описание стадий термолиза. Таким образом, смогли определить начальный состав твердого раствора –  $(H_3O)Sb_{1.52}V_{0.48}O_5(OH) \cdot 0.4H_2O$ , температуру образования и состав фаз на каждой стадии термолиза. В табл. 2 представлена модель распределения атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора для фаз, которые образуются при темпера-



**Рис. 4.** Рентгенограммы  $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$  (1) и фаз, образующихся после прокалки при 400 °С (2) и 650 °С (3)

турах 25–400 °С. Молекулы воды, слабо связанные со структурой, статистически расположены в 8b позициях.

На I и II стадиях термолиза происходит удаление адсорбированной воды и молекул воды из 16d-позиций. В образующейся фазе  $(H)_8Sb_{12}V_4O_{40}(OH)_8$  отрицательный заряд  $[BO_3]^-$  компенсируется протонами, расположенными в 16d позициях. Дальнейшее нагревание приводит к разрушению октаэдров по причине взаимодействия протонов, находящихся в 16d позициях, с частью анионов кислорода  $[BO_3]^-$ -октаэдра. При этом часть ионов  $Sb^{+5}$  переходит из 16c в 16d позиции (табл. 2). В фазе, формирующейся на III стадии  $(Sb^{+5})_2Sb_{12}V_4O_{40}(OH)_8$  ионы  $Sb^{+5}$  компенсируют заряд  $[BO_3]^-$ -октаэдров. На IV стадии в виде молекул воды удаляются гидроксильные группы, происходит дальнейшее разрушение октаэдров и реализуются дальней-

**Таблица 1.** Стадии термолитза  $(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5(\text{OH})\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ , согласно предложенной модели, где  $\Delta\mu_{\text{T}}$  – относительные изменения массы допированного образца;  $\Delta\mu_{\text{ТТ}}$  – экспериментальные значения массы по данным ТГ, приведённые относительно конечной массы образца; температурные интервалы  $\Delta T$  стадий образования фазы

| Стадии | Реакция  | Температурный интервал стадий $\Delta T$ , °C | $\Delta\mu_{\text{T}}$ , % | $\Delta\mu_{\text{ТТ}}$ , % |
|--------|--|---|----------------------------|-----------------------------|
| I–II   | $(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5(\text{OH})\cdot 0.4\text{H}_2\text{O} = (\text{H})\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5(\text{OH}) + 1.4\text{H}_2\text{O}$ | 24–190  | 9.11                       | 9.37                        |
| III    | $(\text{H})\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5(\text{OH}) = \text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_{4.5}(\text{OH}) + 0.5\text{H}_2\text{O}$  | 200–300                                       | 3.25                       | 3.16                        |
| IV     | $\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_{4.5}(\text{OH}) = \text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5 + 0.5\text{H}_2\text{O}$   | 300–360                                       | 3.25                       | 3.48                        |
| V      | $\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5 = 0.52\text{Sb}_2\text{O}_{4.3(4)} + 0.48\text{VSbO}_4 + 0.41\text{O}_2$  | 520–600                                       | 4.74                       | 4.57                        |
| ИТОГО: |  | 24–600  | 20.35                      | 20.58                       |

**Таблица 2.** Распределение атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пироклора для  $(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5(\text{OH})\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$  и фаз, образующихся при нагревании (число формульных единиц  $Z = 8$ )

| Стадии | Температура образования, °C | Структурная формула   | 16d                     | 16c                                      | 48f                                 | 8b                      |
|--------|-----------------------------|---|-------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------|
| –      | 25                          | $(\text{H}_3\text{O})_8\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{OH})_8\cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ | $8\text{H}_3\text{O}^+$ | $12\text{Sb}^{+5}$ ,<br>$4\text{V}^{+5}$ | $40\text{O}^{-2}$<br>$8\text{OH}^-$ | $3.2\text{H}_2\text{O}$ |
| I–II   | 190                         | $(\text{H})_8\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{OH})_8$                                      | $8\text{H}^+$           | $12\text{Sb}^{+5}$ ,<br>$4\text{V}^{+5}$ | $40\text{O}^{-2}$<br>$8\text{OH}^-$ | –                       |
| III    | 260                         | $(\text{Sb}^{+5})_2\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{OH})_8$                                | $2\text{Sb}^{+5}$       | $12\text{Sb}^{+5}$ ,<br>$4\text{V}^{+5}$ | $40\text{O}^{-2}$<br>$8\text{OH}^-$ | –                       |
| IV     | 360                         | $(\text{Sb}^{+5})_4\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{48}\text{O}_2$                                   | $4\text{Sb}^{+5}$       | $12\text{Sb}^{+5}$ ,<br>$4\text{V}^{+5}$ | $48\text{O}^{-2}$                   | $2\text{O}^{-2}$        |

шие переходы ионов  $\text{Sb}^{+5}$  из 16c в 16d позиции. Фаза  $(\text{Sb}^{+5})_4\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{48}\text{O}_2$  стабильна благодаря ионам  $\text{Sb}^{+5}$ , расположенным в 16d позициях. При температурах выше 500 °C начинается удаление кислорода, что свидетельствует о восстановлении части ионов  $\text{Sb}^{+5}$  до  $\text{Sb}^{+3}$  и разрушении структуры.

Удаление протонсодержащих группировок на I–III стадиях характеризуется эндо-эффектами, минимумы которых на кривых изменения теплового потока (ДТА) фиксируются при 140 и 290 °C (рис. 2). При дальнейшем нагревании фиксируется небольшой максимум при 320 °C: образование фазы  $(\text{Sb}^{+5})_4\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{48}\text{O}_2$  сопровождается выделением тепла. При 600 °C экзо-эффект связан с формированием двух новых фаз –  $\text{Sb}_2\text{O}_{4.3(4)}$  и  $\text{VSbO}_4$ .

Для твердых растворов, в которых  $x < 0.48$ , в процессе термолитза фиксируется такое же количество стадий (рис. 3), потеря массы составляет от 18 до 22 % относительно конечных продуктов разложения. С увеличением количества ванадия твердый раствор замещения  $(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_5(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$  содержит меньшее количество воды в воздушно-сухом состоянии. Так, согласно данным термогравиметрии,  $n = 0.4$  для крайнего твердого раствора замещения ( $x = 0.48$ ),  $n = 1.1$  для ПСК [24].

На кривых скорости изменения массы (ДТГ) допированных образцов фиксируется смещение максимумов стадий с увеличением количества допанта (рис. 3). Максимумы I и II стадий смещаются в область больших температур – для крайнего твердого раствора от 95 до 140 °C. А максимумы III и IV стадий, наоборот, в низкотемпературную область. Для крайнего твердого раствора – от 300 до 270 °C и 400 до 370 °C, соответственно. Смещение I и II стадий, вероятно, связано с удалением протонсодержащих группировок при более высоких температурах и о большей силе связи протоногидратной подрешётки с кристаллической решёткой. Смещение максимумов III и IV стадий в область низких температур является общим свойством допированных оксидов и гетерополикислот. Вероятно, введение ванадия облегчает переход соседних атомов или ионов из основных позиций в возбужденное состояние, что, согласно теории порядок-беспорядок, понижает температуру разложения [38].

На кривых ДТА также фиксируется смещений стадий. С увеличением количества  $\text{V}^{+5}$  удаление ионов оксония из 16d позиций (I и II стадия) происходит при более высоких температурах и сопровождается большими энергетическими затратами, о чём свидетельствует большая площадь

минимума при температурах 100–150 °С (рис. 5). Переход ионов  $Sb^{+5}$  из 16с в 16d позиции, наоборот, более выгоден (рис. 5, III и IV стадии). Так, эндотермический минимум III стадии (300 °С) сдвигается в область меньших температур, его площадь уменьшается. А экзотермический максимум (370 °С), свидетельствующий о формировании фазы  $Sb_{2-x}V_xO_5$ , смещается в низкотемпературную область с увеличением количества  $V^{+5}$  в твердом растворе. В высокотемпературной области появляется экзотермический пик (600–630 °С) большой интенсивности, связанный с образованием двух новых фаз –  $Sb_2O_{4.3(4)}$  и  $VSbO_4$ .

Из-за электронного строения иона ванадия, связь O–V менее ковалентна по сравнению со связью O–Sb [39], поэтому протон должен образовывать большую по силе связь с ионом кислорода октаэдра  $[VO_3]^-$ , что подтверждают данные ДТГ и ДТА – смещение I и II стадий в высокотемпературную область (рис. 3, 5). Изменение энергии связи между протонами, расположенными

в гексагональных каналах, и ионами кислорода  $[BO_3]^-$ -октаэдров влияет на транспорт протонов между электроотрицательными атомами. Как следствие, увеличивается расстояние между протонами и ионами кислорода  $[SbO_3]^-$ -октаэдров, при этом на ИК-спектрах фиксируется «красное» смещение  $\nu O-H$  колебаний гидроксид-ионов и молекул воды (рис. 1). Большая подвижность протонов приводит к росту протонной проводимости с увеличением количества вандия в образцах [22].

#### 4. Выводы

Установлено, что полученные твердые растворы имеют структурные формулы  $(H_3O)Sb_{2-x}V_xO_5(OH) \cdot nH_2O$ , где  $0 < x \leq 0.48$ ,  $0 < n \leq 1.1$ . Допирование приводит к изменению энергии связи между протонами и ионами кислорода  $[BO_3]^-$ -октаэдров, где  $B = V, Sb$ , формирующих каркас структуры, что изменяет температурные интервалы стадий термолиза. Показано, что твердые растворы замещения  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$  в рамках структуры типа пирохлора устойчивы до 400 °С. Предложена модель, описывающая последовательность фазовых превращений при термолизе твердых растворов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$  в интервале температур 25–400 °С, установлен состав фаз на каждой стадии термолиза.

#### Благодарности

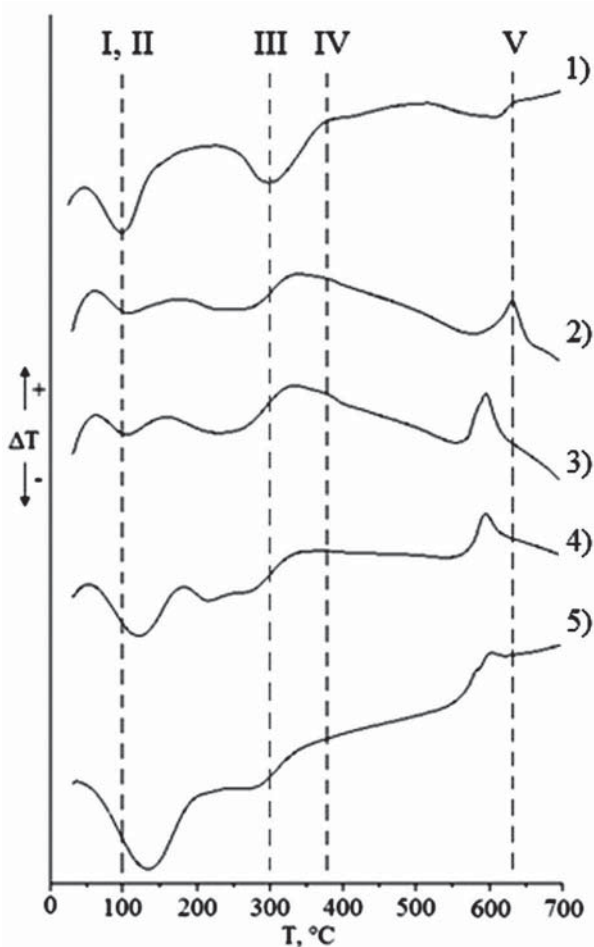
Исследование выполнено при поддержке Фонда поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО «ЧелГУ».

#### Конфликт интересов

Авторы декларируют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

#### Список литературы

1. Subramanian M. A., Aravamudan G., Rao G. V. S. Oxide pyrochlores — A review. *Progress in Solid State Chemistry*. 1983;15(2): 55–143. DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
2. Krasnov A. G., Piir I. V., Koroleva M. S., Sekushin N. A., Ryabkov Y. I., Piskaykina M. M., Sadykov V. A., Sadovskaya E. M., Pelipenko V. V., Ereemeev N. F. The conductivity and ionic transport of doped bismuth titanate pyrochlore  $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7.8}$  ( $M = Mg, Sc, Cu$ ). *Solid State Ionics*. 2017;302: 118–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.019>
3. Cherednichenko L. A., Moroz Ya. A. Catalytic properties of heteropolytungstates with 3d elements



**Рис. 5.** Зависимости изменения теплового потока (ДТА) от температуры образцов  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ , в которых  $x$ : 0 (1); 0.10 (2); 0.30 (3); 0.40 (4); 0.48 (5)

- and their thermolysis products. *Kinetics and Catalysis*. 2018;59(5): 572–577. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0023158418050038>
4. Krasnov A. G., Kabanov A. A., Kabanova N. A., Piir I. V., Shein I. R. Ab initio modeling of oxygen ion migration in non-stoichiometric bismuth titanate pyrochlore  $\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.25}$ . *Solid State Ionics*. 2019;335: 135–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.02.023>
  5. Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V., Eremin V. A., Tropin E. S., Fetisov A. V., Shevryev N. A., Leonidov I. I., Ananyev M. V. Oxygen isotope exchange in doped lanthanum zirconates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2018;268: 45–54. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.08.022>
  6. Rejith R. S., Thomas J. K., Solomon S. Structural, optical and impedance spectroscopic characterizations of  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (RE = La, Y) ceramics. *Solid State Ionics*. 2018;323: 112–122. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.025>
  7. Егорышева А. В., Эллерт О. Г., Гайтко О. М., Берсенева А. А., Максимов Ю. В., Дудкина Т. Д. Магнитные свойства твердых растворов со структурой типа пироклора  $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7/\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{FeSbO}_7$  (Ln = La, Pr). *Неорганические материалы*. 2016;52(10): 1106–1115. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X16100079>
  8. Rau J. G., Gingras M. J. P. Frustrated quantum rare-earth pyrochlores. *Annual Review of Condensed Matter Physics*. 2019;10(1): 357–386. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-022317-110520>
  9. Ломанова Н. А., Томкович М. В., Соколов В. В., Уголков В. Л. Формирование и термические поведение нанокристаллического  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Журнал общей химии*. 2018;88(12): 1937–1942. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0044460X18120016>
  10. Liu X., Huang L., Wu X., Wang Z., Dong G., Wang C., Liu Y., Wang L.  $\text{Bi}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nanoparticles synthesized by soft-templated sol-gel methods for visible-light-driven catalytic degradation of tetracycline. *Chemosphere*. 2018;210: 424–432. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.040>
  11. Weller M. T., Hughes R. W., Rooke J., Knee Ch. S., Reading J. The pyrochlore family – a potential panacea for the frustrated perovskite chemist. *Dalton Transactions*. 2004;19: 3032–3041. DOI: <https://doi.org/10.1039/B401787K>
  12. Knop O., Brisse F., Meads R. E., Brainbridge J. Pyrochlores. IV. Crystallographic and mossbauer studies of  $\text{A}_2\text{FeSbO}_7$  pyrochlores. *Canadian Journal of Chemistry*. 1968;46: 3829–3832. DOI: <https://doi.org/10.1139/v68-635>
  13. Sadykov V. A., Koroleva M. S., Piir I. V., Chezhina N. V., Korolev D. A., Skriabin P. I., Krasnov A. V., Sadovskaya E. M., Ereemeev N. F., Nekipelov S. V., Sivkov V. N. Structural and transport properties of doped bismuth titanates and niobates. *Solid State Ionics*. 2018;315: 33–39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.008>
  14. Егорышева А. В., Попова Е. Ф., Тюрин А. В., Хорошилов А. В., Гайтко О. М., Светогоров Р. Д. Сложные танталаты РЗЭ с пироклороподобной структурой: синтез, структура и термические свойства. *Журнал неорганической химии*. 2019;64(11): 1154–1165. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0044457X19110059>
  15. McCauley R. A. Structural characteristics of pyrochlore formation. *Journal of Applied Physics*. 1980;51(1): 290–294. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.327368>
  16. Лупицкая Ю. А., Бурмистров В. А. Фазообразование в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  при нагревании. *Журнал неорганической химии*. 2011; 56 (2): 329–331. Режим доступа: [https://www.elibrary.ru/download/elibrary\\_15599328\\_91286141.pdf](https://www.elibrary.ru/download/elibrary_15599328_91286141.pdf)
  17. Piir I. V., Koroleva M. S., Korolev D. A., Chezhina N. V., Semenov V. G., Panchuk V. V. Bismuth iron titanate pyrochlores: Thermostability, structure and properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013;204: 245–250. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.05.031>
  18. Лупицкая Ю. А., Калганов Д. А., Ключева М. В. Образование соединений в системе  $\text{Ag}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  при нагревании. *Неорганические материалы*. 2018;54(3): 252–256. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X18030053>
  19. Lomakin M. S., Proskurina O. V., Danilovich D. P., Panchuk V. V., Semenov V. G., Gusarov V. V. Hydrothermal synthesis, phase formation and crystal chemistry of the pyrochlore/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and pyrochlore/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  composites in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  system. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.12.1064>
  20. Yang J., Han Y., Shahid M., Pan W., Zhao M., Wu W., Wan C. A promising material for thermal barrier coating: Pyrochlore-related compound  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ . *Scripta Materialia*. 2018;149: 49–52. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.005>
  21. Коваленко Л. Ю., Бурмистров В. А., Лупицкая Ю. А., Ковалев И. Н., Галимов Д. М. Синтез твердых растворов  $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  со структурой типа пироклора. *Бутлеровские сообщения*. 2018;55(8): 24–30. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jbc.2018.01.18-55-8-24>
  22. Коваленко Л. Ю., Бурмистров В. А. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость полисурьмяной кислоты, допированной ионами ванадия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(2): 204–214. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/758>
  23. Трофимов В. Г., Шейнкман А. И., Клещев Г. В. О пятиокиси сурьмы в кристаллическом состоянии. *Журнал структурной химии*. 1973;14(2): 275–279.
  24. Коваленко Л. Ю., Ярошенко Ф. А., Бурмистров В. А., Исаева Т. Н., Галимов Д. М. Термолиз



гидрата пентаоксида сурьмы. *Неорганические материалы*. 2019;55(6): 628–634. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0002337X19060083>

25. Chen J., Chen Z., Zhang X., Li X., Yu L., Li D. Antimony oxide hydrate ( $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) as a simple and high efficient photocatalyst for oxidation of benzene. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;210: 379–385. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.004>

26. Kovalenko L. Yu., Burmistrov V. A., Lupitskaya Yu. A., Yaroshenko F. A., Filonenko E. M., Bulaeva E. A. Ion exchange of  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  in polyantimonic acid, doped with vanadium ions. *Pure and Applied Chemistry*. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0112>

27. Юхневич Г. В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей. *Успехи химии*. 1963;32(11): 1397–1423. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1963v032n11ABEH001370>

28. Тарасова Н. А., Анимица И. Е. Влияние природы галогена на локальную структуру и интеркаляцию воды в оксигалогенидах  $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{X}$  (X = F, Cl, Br). *Оптика и спектроскопия*. 2018;124(2): 167–170. DOI: <https://doi.org/10.21883/OS.2018.02.45518.171-17>

29. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Овчаренко Ф. Д., Тарасевич Ю. И., Букин В. А., Сарвазян А. П., Харакоз Д. П., Саушкин В. В. *Вода в дисперсных системах*. М.: Химия; 1989. 288 с.

30. Ферапонтов Н. Б., Вдовина С. Н., Гагарин А. Н., Струсовская Н. Л., Токмачев М. Г. Свойства воды в гелях гидрофильных полимеров. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011; 13(2): 208–214. Режим доступа: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_13\\_2\\_2011\\_015.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_2_2011_015.pdf)

31. Frenkel L. S. Nuclear magnetic resonance method for determining the moisture holding capacity of cation exchange resins as a function of temperature. *Analytical Chemistry*. 1973;45(8): 1570–1571. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60330a052>

32. Карговский А. В. Водные кластеры: структуры и оптические колебательные спектры. *Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика*. 2006;14(5): 110–119. DOI: <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2006-14-5-110-119>

33. Eisenberg D., Kauzmann W. *The structure and properties of water*. Oxford: Oxford University Press; 1969. 296 p.

34. Yu T., Zhang H., Cao H., Zheng G. Understanding the enhanced removal of Bi(III) using modified crystalline antimonic acids: creation of a transitional pyrochlore-type structure and the Sb(V)-Bi(III) interaction behaviors. *Chemical Engineering Journal*. 2019;360: 313–324. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.209>

35. Nakamoto K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A: Theory and applications inorganic chemistry* (Sixth ed.). New York: John Wiley & Sons; 2009. 419 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470405840>

36. Birchall T., Sleight A. W. Oxidation states in vanadium antimonate (“ $\text{VSbO}_4$ ”). *Inorganic Chemistry*. 1976;15(4): 868–870. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic50158a026>

37. Guerrero-Pérez M. O. V-containing mixed oxide catalysts for reduction–oxidation-based reactions with environmental applications: A short review. *Catalysts*. 2018;8(11): 564. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal8110564>

38. Котов В. Ю., Ярославцев А. Б. Протонная подвижность в неорганических гидратах кислот и кислых солей. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2002;4: 515–528.

39. Полинг Л. *Природа химической связи*. М.: Ленинград: Госхимиздат; 1947. 116 с.

#### Информация об авторах

Коваленко Лилия Юрьевна, старший преподаватель кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет, Челябинск, Российская Федерация; e-mail: [lkovalenko90@mail.ru](mailto:lkovalenko90@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9187-6934>.

Бурмистров Владимир Александрович, д. ф.-м. н., профессор, декан химического факультета, Челябинский государственный университет, Челябинск, Российская Федерация; e-mail: [burmistrov@csu.ru](mailto:burmistrov@csu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7862-6017>.

Захаревич Дмитрий Альбертович, к. ф.-м. н., доцент, и.о. декана физического факультета, Челябинский государственный университет, Челябинск, Российская Федерация; e-mail: [dmzah@csu.ru](mailto:dmzah@csu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1184-9571>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.