



ФГБОУ ВО Челябинский государственный университет



СТРУКТУРА И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬФРАМОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ

О.А. Фирсова, Ю.А. Лулицкая, Е.М. Филоненко

Актуальность работы

Поиск и разработка соединений с ионопроводящими и ионообменными свойствами, способными работать в качестве мембран в электрохимических устройствах, является одной из актуальных задач современного материаловедения [1].

*Кроме того, практический интерес представляют исследования в области модификации ранее известных соединений, среди которых следует отметить формирование композиционных материалов с неорганическими гетерополикислотами, **на основе полисурьмяной кристаллической кислоты (ПСК)**, гидратированные формы которой изоморфны структуре типа пирохлора (пр. гр. Fd-3m) [2].*

Цель и объект исследований

Известно, что разупорядочение анионной и катионной подрешетки увеличивает диффузионную подвижность катионов, а, следовательно, и увеличивает ионный транспорт в соединениях на основе ПСК. Создать такую дефектность можно путем допирования ПСК иновалентными ионами, в частности ионами вольфрама (VI). Однако, для полученного соединения – **вольфрамосурьмяной кристаллической кислоты (ВСК)** - остаются невыясненными вопросы о структуре и расположении ионов по кристаллографическим позициям в рамках пространственной группы $Fd-3m$, не исследованы вопросы изменения структуры в зависимости от степени ионного обмена, не изучена термическая устойчивость таких соединений и их ионообменные и транспортные свойства.

Цель настоящей работы – комплексное исследование структурных характеристик вольфрамосурьмяной кристаллической кислоты (ВСК) при замещении протонных группировок на ионы металлов ($M - Li^+, Na^+, K^+, Ag^+$).

Экспериментальная часть

Объекты исследований

- ВСК $H_3OWSbO_6 \cdot nH_2O$, полученная путем ионного обмена антимонат-вольфрамата калия $KWSbO_6$ в растворе H_2SO_4 [3];
- Гидратированные замещенные формы ВСК состава $M_x(H_3O)_{1-x}WSbO_6 \cdot nH_2O$ (M^+ – Li, Na, K, Ag; $0.0 \leq x < 1.0$, $0.0 \leq n < 2.0$), полученные ионообменным способом в водных растворах азотнокислого серебра и гидроксидов соответствующих металлов [3].

Методы исследований

- Изменение массы образцов при нагревании на воздухе - термовесовая установка «Дериватограф Q-1000» системы Paulic-Erdey;
- Фазовый состав и параметры элементарной ячейки - дифрактометр ДРОН-3 (CuK α_1 – излучение);
- Анализ рентгеновских дифрактограмм синтезированных соединений – метод Ритвельда (GSAS);
- ИК-спектры пропускания протонгидратной подрешетки соединений - инфра-красный спектрофотометр «Nicolette».

Результаты и обсуждения

• ВСК обладает высокой избирательностью к ионам Na^+ , K^+ , Ag^+ , ее ионообменная емкость достигает значения, равного 2,4 мг-экв/г, что соответствует полному замещению протонов на ионы металлов.

• При замещении протонов в ВСК на ионы металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ изменение симметрии кристаллической решетки не происходит. Все полученные фазы $M\text{WSbO}_6$ (M^+ - Li , Na , K , Ag) имеют структуру типа пирохлора пр. гр. $Fd-3m$

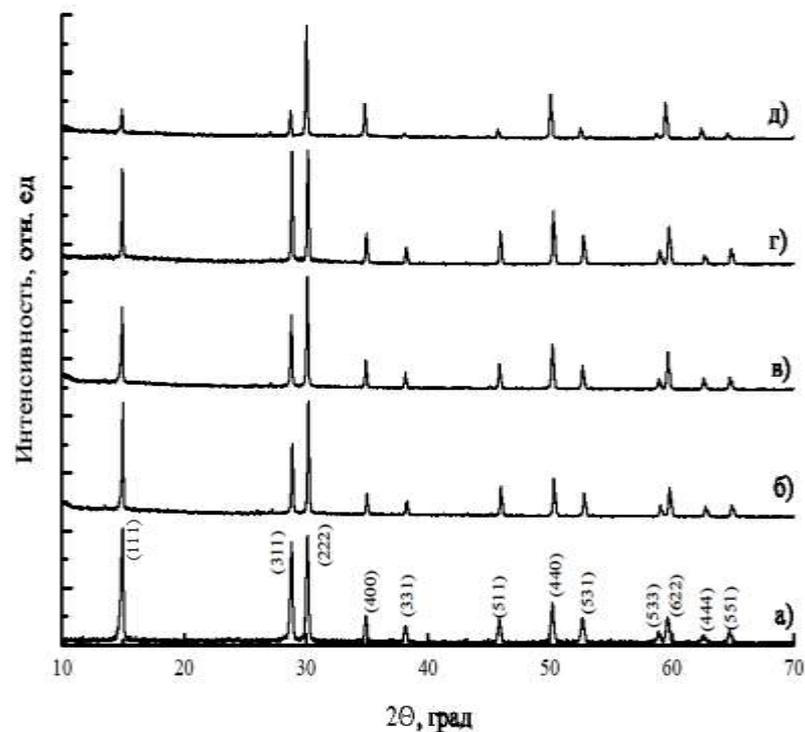


Рис. 1. Рентгенограммы воздушно-сухих образцов ВСК и ее M^+ , H^+ -форм: $\text{H}_3\text{OWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Li}_{0.90}(\text{H}_3\text{O})_{0.10}\text{WSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{NaWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (в), $\text{KWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (г), $\text{AgWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (д)

Результаты и обсуждения

•Термогравиметрические исследования показали, что все исследуемые соединения устойчивы вплоть до 1023 К . При этом процесс термического разложения ВСК и ее производных охватывает более широкий температурный интервал – от 300 до 1173 К и насчитывает шесть стадий, что согласуется с результатами других работ [4].

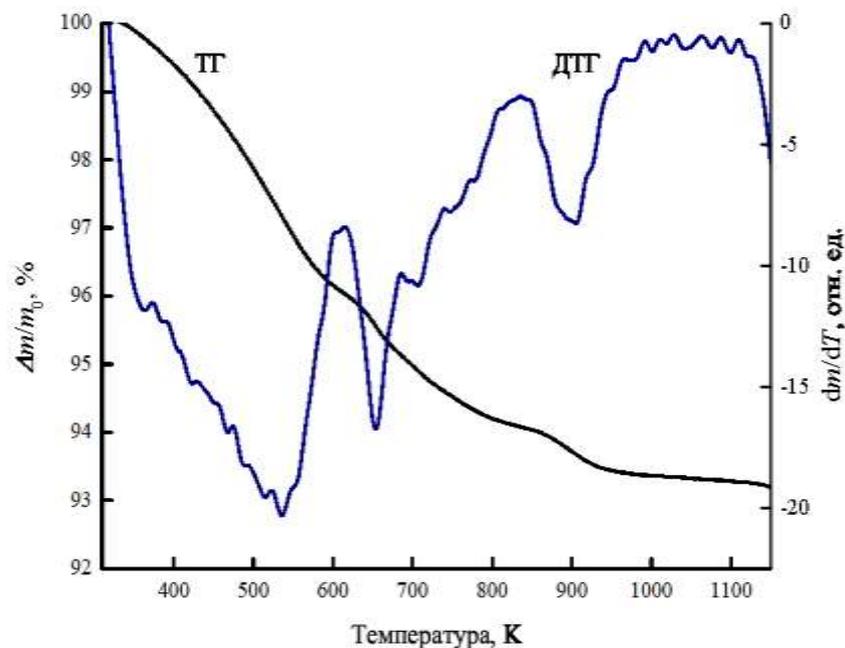


Рис. 2. Термогравиметрическая (ТГ) и дифференциальная термогравиметрическая (ДТГ) кривые термолиза исходной ВСК состава $H_3OWSbO_6 \cdot nH_2O$

Результаты и обсуждения

- Рентгеновские исследования показывают, что в процессе роста степени замещения α на Li^+ , Na^+ , Ag^+ они статистически располагаются в $16d$ -позициях структуры типа пирохлора, о чем свидетельствуют данные об уменьшении интенсивности рефлексов с нечетными индексами и возрастании параметра элементарной ячейки. Следует отметить, что замещение протонов в ВСК на ионы K^+ приводит к другим закономерностям. Так, наблюдается резкое уменьшение величины параметра элементарной ячейки, при этом не происходит изменение относительных интенсивностей рефлексов с нечетными и четными индексами. Это указывает на то, что ионы калия, в отличие от других исследуемых ионов, заполняют $8b$ -позиции структуры типа пирохлора, расположенные в центре гексагональных полостей.

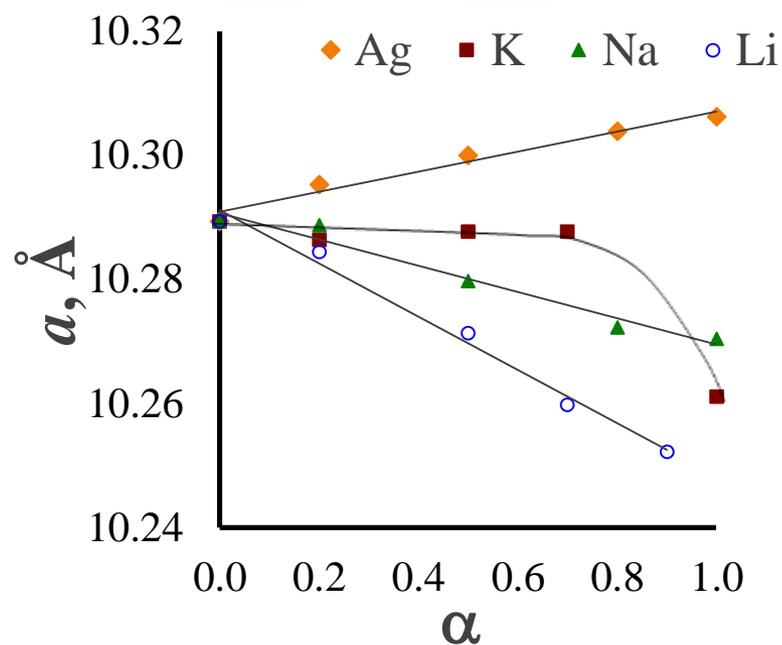


Рис. 3. Изменение параметра элементарной ячейки (a) ВСК состава H_3OWSbO_6 от степени замещения (α) H^+ на M^+ -ионы (M^+ - Ag , K , Na , Li)

Результаты и обсуждения

- Параметр a элементарной ячейки при одинаковой степени замещения α возрастает с увеличением радиуса ионов Li^+ , Na^+ , Ag^+ , а для ионов K^+ резко уменьшается, что подтверждает ранее предложенную модель заполнения ионами металлов кристаллографических позиций кристаллической решетки вольфрамсурьмяной кислоты.

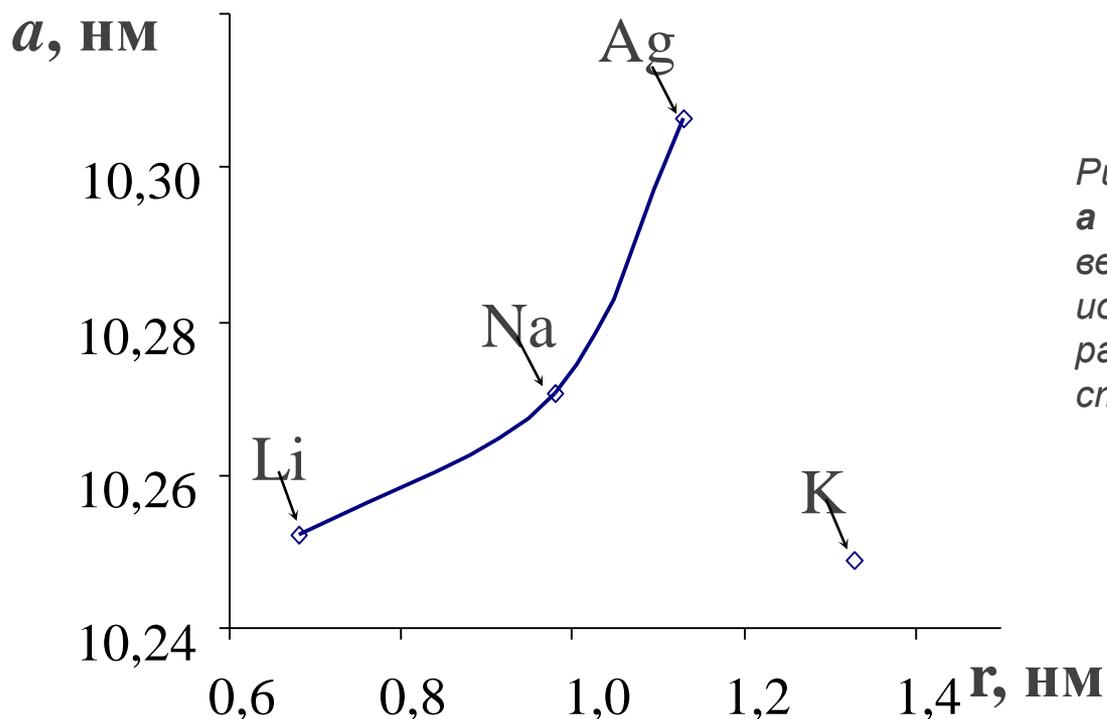


Рис. 4. Зависимость параметра a элементарной ячейки ВСК от величины ионного радиуса r ионов статистически расположенных в 16d-позициях структуры типа пирохлора

Результаты и обсуждения

• На ИК-спектрах исходной ВСК и ее производных в области ($1030-1300\text{ см}^{-1}$) отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний Sb-OH групп. Это свидетельствует в целом не только о наличии в структуре ВСК и ее M^+ , H^+ -форм прочных водородных связей, несмотря на удаление гидратированной воды, но и о том, что степень гидратации зависит от природы щелочного металла.

• По-видимому, в структуре ВСК (пр. гр. $Fd-3m$) ионы M^+ – Li , Na , Ag , статистически располагаясь в $16d$ -позициях, увлекают за собой молекулы H_2O , которые располагаются в неэквивалентных позициях структуры ($8b$ -позициях), при этом ионы K , замещая $8b$ -позиции, вытесняют нейтральные молекулы воды соответственно.

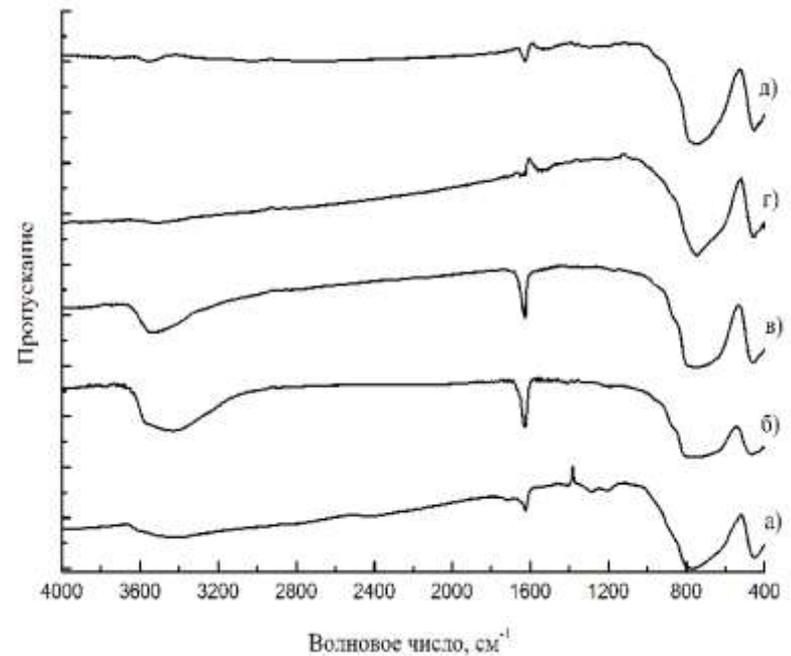


Рис. 5. ИК-спектры образцов ВСК и ее M^+ , H^+ -форм: $\text{H}_3\text{OWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Li}_{0.90}(\text{H}_3\text{O})_{0.10}\text{WSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{NaWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (в), $\text{KWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (г), $\text{AgWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (д)

Выводы

- Проведенные исследования позволили заключить, что при ионном обмене не происходит изменение симметрии кристаллической решетки, сорбция ионов M^+ – Li, Na, K, Ag ВСК носит объемный характер и осуществляется путем встречной диффузии.
- В рамках пространственной группы $Fd-3m$ методом Ритвельда уточнены структурные характеристики твердых растворов на основе гидратированных форм антимонат-вольфраматов состава $M_x(H_3O)_{1-x}WSbO_6 \cdot nH_2O$ с ограниченной областью растворимости. При этом показано, что в структуре вольфрамо-сурьмяной кислоты ионы M^+ – Li, Na, Ag статистически располагаются в $16d$ -позициях, ионы K могут частично занимать как $16d$ -, так и $8b$ -позиции, молекулы H_2O – вакантные $8b$ -позиции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
РФФИ проект № 18-33-00269 и
«Фонда поддержки молодых ученых»
(ФПМУ-2020).*

Список цитируемой литературы

[1] Стенина, И.А. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки / И.А. Степанина, Е.Ю. Сафронова, А.В. Левченко, Ю.А. Добровольский, А.Б. Ярославцев// Теплоэнергетика. — 2016. — № 6. — С.4-18.

[2] Лупицкая Ю.А., Бурмистров В.А. Ионная проводимость антимолатов-вольфраматов калия с частичным замещением K^+ на Na^+ или Li^+ . Неорган. материалы. 2013. Т.49. №9. С.998-1002.

[3] Меженина О.А., Бурмистров В.А., Бирюкова А.А. Структура и ионообменные свойства кристаллической вольфрамосурьмяной кислоты. Неорган. материалы. 2015. Т.51. №2. С.208-212.

[4] Коваленко Л.Ю., Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А., Исаева Т.Н., Галимов Д.М. Термолиз гидрата пентаоксида сурьмы. Неорган. материалы. 2019. Т.55. №6. С.628-634.