

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬФРАМО-СУРЬМЯНОЙ КИСЛО- ТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ

Анализ развития новых разработок в области синтеза материалов с высокими значениями ионной и протонной проводимости [1, 2] показал, что за последние годы число вновь открытых соединений с заданными свойствами невелико [2]. В связи с этим в настоящее время особое внимание уделяется работам в области модификации уже существующих на сегодняшний день традиционных твердых электролитов. Одним из самых распространенных способов модификации является получение композиционных материалов, содержащих соль и высокодисперсный оксид поливалентного металла [1].

К числу хорошо изученных перспективных ионообменных материалов относятся соединения на основе полисурьмяной кристаллической кислоты (ПСК), которые могут быть использованы для создания низкотемпературных композиционных ионообменных мембран [3].

В щелочных растворах и растворах солей протонные группировки могут быть полностью замещены на ионы одно- и двухвалентных металлов [3]. При этом следует ожидать изменение структурных параметров кристаллической решетки, термической устойчивости таких систем и их ионообменных свойств.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение влияния гидратации на структурные изменения вольфрамо-сурьмяной кристаллической кислоты и соединений на ее основе при замещении протонных группировок на ионы одновалентных металлов, исследование их термостабильности и ионообменных свойств.

Исходная ВСК состава $\text{H}_3\text{OWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ была получена в результате ионного обмена антимонат-вольфрамата калия KWSbO_6 в растворе H_2SO_4 по способу, описанному в [3].

Гидратированные замещенные формы ВСК (M^+ , H^+ - формы ВСК) состава $\text{M}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{WSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^+ – Li, Na, K, Ag; $0.0 \leq x < 1.0$, $0.0 \leq n < 2.0$) получали путем ионообменной реакции ВСК в водных растворах азотнокислого серебра и гидроксидов металлов аналогично [3].

Ионообменную емкость M^+ , H^+ - форм ВСК определяли по данным кривых титрования [3]. При этом полагали, что полное замещение протонных группировок на ионы металлов происходит при равновесных значениях pH раствора.

Термогравиметрические исследования образцов проводили в широком интервале температур от 300 до 1150 К с применением дериватографа Q-1000 (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey) в режиме непрерывного нагревания. Скорость нагревания составляла 10 К / мин, навески 0.1-0.3 г.

Рентгенографические данные получали при комнатной температуре с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha_1$ – излучение) по стандартной методике для поликристаллических порошков в диапазоне углов дифракции 2θ от 10° до 70° . Качественный рентгенофазовый анализ использовали для определения фазового состава образцов после каждой изотермической выдержки и контроля однофазности полученных соединений.

По данным кривых титрования и гравиметрического анализа [3] установлено, что значение ионообменной емкости (γ) ВСК состава $\text{H}_3\text{OWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для M^+ – Li, Na, K, Ag близко к теоретически рассчитанному. Это свидетельствует о высокой избирательной способности ВСК к ионам одновалентных металлов и указывает на практически полное замещение протонных группировок ионами металлов в гидратированных антимолат-вольфраматах $\text{M}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{WSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.0 \leq x < 1.0$, $0.0 \leq n < 2.0$).

Из полученных рентгенографических данных следует, что процесс ионного обмена M^+ , H^+ - форм ВСК сопровождается структурными изменениями. При этом рентгенограммы исследуемых образцов характеризуются строго определенной последовательностью дифракционных максимумов (рис. 1, б-д), как и исходный образец $\text{H}_3\text{OWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а), удовлетворительно описываемой квадратичной формой для кристаллов кубической сингонии (пространственная группа $Fd-3m$).

Форма и полуширина одноименных максимумов не изменяются в пределах ошибки экспериментальных измерений. Это позволяет заключить, что при ионном обмене у всех исследуемых образцов сохраняется симметрия кристаллической решетки катионита и не происходит существенного изменения размеров областей когерентного рассеяния.

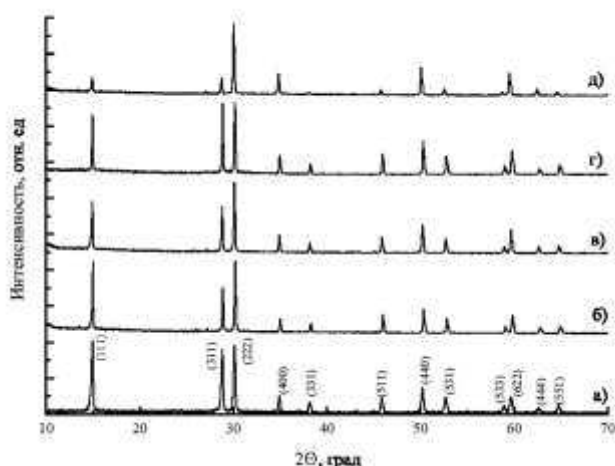


Рис. 1. Рентгенограммы воздушно-сухих образцов ВСК и ее M^+ , H^+ - форм: $H_3OWSbO_6 \cdot nH_2O$ (а), $Li_{0.90}(H_3O)_{0.10}WSbO_6 \cdot nH_2O$ (б), $NaWSbO_6 \cdot nH_2O$ (в), $KWSbO_6 \cdot nH_2O$ (г), $AgWSbO_6 \cdot nH_2O$ (д)

Термогравиметрические исследования в сочетании с данными качественного рентгенофазового анализа показали, что все исследуемые соединения устойчивы в рамках пр. гр. $Fd-3m$ вплоть до 1020 К (рис. 1).

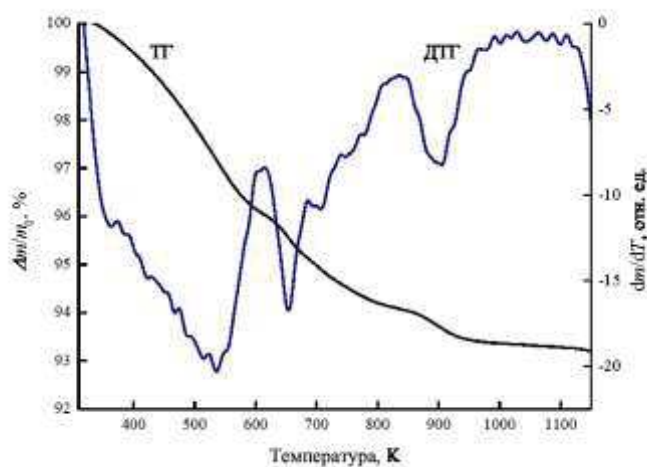


Рис. 2. Термогравиметрическая (ТГ) и дифференциальная термогравиметрическая (ДТГ) кривые термолиза исходной ВСК состава $H_3OWSbO_6 \cdot nH_2O$ ($0.0 \leq n < 2.0$)

При этом процесс термического разложения ВСК, в отличие от ее замещенных M^+ , H^+ - форм, охватывает более широкий температурный интервал - от 300 до 1150 К - и насчитывает шесть стадий (рис. 2). Так, на первой стадии термолиза до 395 К удаляется слабосвязанная (адсорбированная) вода, а увеличение температуры в интервале (395-615 К), соответствующее второй стадии дегидратации,

приводит к уменьшению массы образца (рис. 2, кривая ТГ), обусловленной удалением гидратированной воды. Как видно из рис. 2, наблюдающийся на кривой ДТГ интенсивный максимум может свидетельствовать о наложении процессов, протекающих на первых двух стадиях термолиза. Дальнейшая обработка ВСК в области температур от 615 до 695 К и 695 до 845 К (третья и четвертая стадии термолиза соответственно) приводит к удалению структурной воды, что, по-видимому, связано с деструкцией гидроксильных групп. Повышение температуры в интервале (845-975 К) способствует протеканию восстановительных процессов, связанных с частичным переходом Sb^{5+} до Sb^{3+} и одновременным удалением газообразных продуктов термолиза.

Как было отмечено выше, гидратированные соединения (M^+ , H^+ - формы ВСК) характеризуются меньшим количеством стадий термического разложения в сравнении с исходной ВСК. Следует отметить, что у всех исследуемых образцов в интервале температур (845-975 К) отсутствует стадия, сопровождающаяся удалением газообразных продуктов.

Таким образом, термолиз исходной ВСК и ее M^+ , H^+ - форм характеризуется стадийными фазовыми превращениями в широком температурном интервале. При этом установлено, что гидратированные соединения ВСК, изоморфные структуре типа пирохлора, сохраняют термическую устойчивость вплоть до 1020 К. Дальнейшее увеличение температуры в интервале до 1150 К приводит к изменению симметрии кристаллической решетки исследуемых соединений с образованием конечных продуктов реакции – смеси фаз, содержащей WO_3 и сложные оксиды сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пинус, И.Ю. Твердые композиционные электролиты на основе кислового фосфата циркония и полианилина / И.Ю. Пинус, А.Б. Ярославцев, Э.Н. Насыбулин, В.Г. Сергеев, В.А. Кабанов // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т.51, № 6. – С. 1035-1038.
2. Лупицкая, Ю.А. Образование соединений в системе $Ag_2O-Sb_2O_3-MoO_3$ при нагревании / Ю.А. Лупицкая, Д.А. Калганов, М.В. Ключева // Неорганические материалы. – 2018. – Т.54. – № 3. – С. 252-256.
3. Меженина, О.А., Структура и ионообменные свойства вольфрамосурьмяной кристаллической кислоты / О.А. Меженина, В.А. Бурмистров, А.А. Бирюкова // Неорганические материалы. – 2015. – Т.51. – № 1. – С. 208-212.