

$M_x(H_3O)_{1-x}WSbO_6 \cdot nH_2O$ VA UNING O'RNINI BOSADIGAN M^+ , H^+ SHAKLLARINING ISSIQLIK MUVOZANATI VA ION ALMASHINISH XUSUSIYATLARI.

X.N. Bozorov, O.K.Ergashev, G.U. Abdullayeva

Namangan muhandislik - texnologiya instituti

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7279186>

Annotatsiya: Volfram - surma kristalli kislotaning ion almashinuvi va uning o'rnini bosuvchi M^+ , H^+ shakllarining termolizi jarayonida strukturaviy o'zgarishlarni o'rganish olib borildi. Termogravimetrik va sifatli rentgen fazali tahlil ma'lumotlaridan foydalanib, volfram - surma kristalli kislotasi va unga asoslangan birikmalarning termolizi 300 dan 1150 K gacha bo'lgan keng harorat oralig'ida davom etadi va surma modifikatsiyasining murakkab oksidlari va WO_3 o'z ichiga olgan fazalar aralashmasi hosil bo'lishi bilan kristalli suv molekularini olib tashlash bilan birga keladi. Ishning maqsadi bu birikmalarning strukturaviy o'zgarishiga gidratatsiyaning ta'sirini o'rganish, ularning issiqlik muvozanatini va ion almashish xususiyatlarini o'rganish kabi masalalarga qaratilgan.

Fd-3m kosmik guruhi doirasida volfram - surma kristalli kislotasining strukturaviy xususiyatlari rentgen-diffraksion tahlil ma'lumotlari asosida (Ritveld usuli) takomillashtirildi va uning o'rnini bosgan M^+ , H^+ shakllari va tegishli metallarni piroklor tipidagi strukturaning kristallografik joylashuvi bo'yicha to'ldirish uchun model taklif qilindi.

Fizik-kimyoviy usullar yordamida olingan birikmalar tarkibi, strukturaviy buzilish va ion almashinuv xossalari o'rtasida korrelyatsiya o'rnatildi.

Olingan natijalardan kelib chiqib, piroklor tipidagi tuzilishga izomorf bo'lgan volfram-surma kristalli kislotaning gidratlangan birikmalari 1020 K gacha issiqlik barqarorligini saqlaydi.

Kalit so'zlar: volfram-antimon kislotasi, qattiq eritmalar, tuzilish turi piroklor, ion almashinish xususiyatlari.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ФОРМ

$M_x(H_3O)_{1-x}WSbO_6 \cdot nH_2O$ и его заменителей M^+ , H^+

Аннотация: Проведено исследование структурных изменений при ионном обмене вольфрамо-сурьмяной кристаллической кислоты и термоллизе ее замещающих форм M^+ , H^+ . По данным термогравиметрического и качественного рентгенофазового анализа термоллиз вольфрамо-сурьмяной кристаллической кислоты и соединений на ее основе протекает в широком интервале температур от 300 до 1150 K, а смеси фаз, содержащих сложные оксиды сурьмяной модификации и WO_3 , сопровождается путем удаления кристаллических молекул воды. Цель работы - изучение влияния гидратации на структурные изменения этих соединений, изучение их теплового баланса и ионообменных свойств.

В пространственной группе Fd-3m уточнены структурные свойства вольфрамово-сурьмяной кристаллической кислоты на основании данных рентгеноструктурного анализа (метод Ритвельда) и заполнения замещенными формами M^+ , H^+ и соответствующими металлами согласно кристаллографическому расположению структура типа пироклора предложена модель.

Установлена корреляция между составом соединений, полученных физико-химическими методами, структурной разупорядоченностью и ионообменными свойствами.

На основании полученных результатов установлено, что гидратированные соединения вольфрамово-сурьмяной кристаллической кислоты, изоморфной структуре пирохлорного типа, сохраняют термическую стабильность до 1020 K.

Ключевые слова: *вольфрамо-сурьмяная кислота, твердые растворы, структурный тип пирохлора, ионообменные свойства.*

THERMAL EQUILIBRIUM AND ION-EXCHANGE PROPERTIES OF

$M_x(H_3O)_{1-x}WSbO_6 \cdot nH_2O$ FORMS AND ITS SUBSTITUTES M^+ , H^+

Abstract: *A study of structural changes during ion exchange of tungsten-antimony crystalline acid and thermolysis of its substituting forms M^+ , H^+ was carried out. According to thermogravimetric and qualitative X-ray phase analysis, the thermolysis of crystalline tungsten-antimony acid and compounds based on it proceeds in a wide temperature range from 300 to 1150 K, and mixtures of phases containing complex oxides of antimony modification and WO_3 are accompanied by the removal of crystalline water molecules. The purpose of the work is to study the effect of hydration on the structural changes of these compounds, to study their heat balance and ion-exchange properties.*

In the $Fd-3m$ space group, the structural properties of tungsten-antimony crystalline acid are refined based on X-ray diffraction analysis (Rietveld method) and filling with substituted forms M^+ , H^+ and the corresponding metals according to the crystallographic arrangement of the pyrochlore-type structure. A model is proposed.

A correlation has been established between the composition of compounds obtained by physicochemical methods, structural disorder, and ion-exchange properties.

Based on the results obtained, it was found that hydrated compounds of tungsten-antimony crystalline acid, isomorphic to the pyrochlore type structure, retain thermal stability up to 1020 K.

Key words: *Tungsten-antimony acid, solid solutions, structural type of pyrochlore, ion-exchange properties..*

KIRISH

Ion va proton o'tkazuvchanligi yuqori bo'lgan materiallarni sintez qilish sohasidagi yangi ishlanmalarning rivojlanishi tahlili [1-4] shuni ko'rsatdiki, so'nggi yillarda kerakli xususiyatlarga ega bo'lgan, yangi kashf qilingan birikmalar soni yatarli darajada ko'p emas [5-10]. Shu munosabat bilan, hozirgi kunda an'anaviy qattiq elektrolitlarni modifikatsiyalash sohasidagi ishlarga alohida e'tibor qaratilmoqda. Modifikatsiyaning eng keng tarqalgan usullaridan biri tuz va ko'p valentli metalning yuqori dispersli oksidi bo'lgan kompozit materiallarni olishdir [5,11].

Yaxshi o'rganilgan istiqbolli ion almashinuvchi materiallar tarkibiga kristalli yarimsurma kislotalari (YSK) asosidagi birikmalar kiradi, ular past haroratli kompozit ion almashinuvchi membranalar yaratish uchun ishlatilishi mumkin [11-15].

Ishqoriy eritmalarida va tuzli eritmalarida proton guruhlarini to'liq bir va ikki valentli metallar ionlari bilan almashtirilishi mumkin [14-16]. Bunday holda, kristall panjara strukturalari parametrlari o'zgarishini, bunday tizimlarning issiqlik muvozanatini va ularning ion almashinish xususiyatlarini aniqlash kerak [19].

Shu nuqtai nazardan, bu ishning maqsadi proton guruhlarini bir valentli metallar ionlari bilan almashtirilganda volfram-surma kristalli kislota va unga asoslangan birikmalar strukturalari o'zgarishiga gidratatsiyaning ta'sirini o'rganish, ularning issiqlik muvozanatini va ion almashish xususiyatlarini o'rganishdir.

TADQIQOT MATERIALLARI VA METODOLOGIYASI.

$H_3OWSbO_6 \cdot nH_2O$ tarkibidagi boshlang'ich kristalli volfram-surma kislotasi kaliyli antimonat-volframat $KWSbO_6$ ni H_2SO_4 eritmasida ion almashinuvi natijasida olingan [17, 20].

$M_x(H_3O)_{1-x}WSbO_6 \cdot nH_2O$ ($M^+ - Li, Na, K, Ag; 0.0 \leq x < 1.0, 0.0 \leq n < 2.0$) tarkibidagi kristalli volfram-surma kislotasining gidratlangan o'rnini bosuvchi shakllari (M^+, H^+ - kristalli volfram-surma kislotasi shakllari) kumush nitrat va metall gidroksidlarning suvli eritmalarida kristalli volfram-surma kislotasi ion almashinuvi reaksiyasi natijasida olingan [20].

Titrlash egri chiziqlaridan kristalli volfram-surma kislotasining M^+, H^+ - shakllarining ion almashinish qobiliyati aniqlandi [20]. Bunday holda, proton guruhlarini metall ionlari bilan to'liq almashtirish eritmaning pH muvozanat qiymatlarida sodir bo'ladi deb taxmin qilingan.

Namunalarni termogravimetrik tadqiqotlar 300 dan 1150 K gacha bo'lgan keng harorat oralig'ida Q-1000 derivatografi (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey) yordamida uzluksiz isitish rejimida o'tkazildi. Isitish tezligi 10 K/min, tortilgan qismi 0.1-0.3 g ni tashkil qildi.

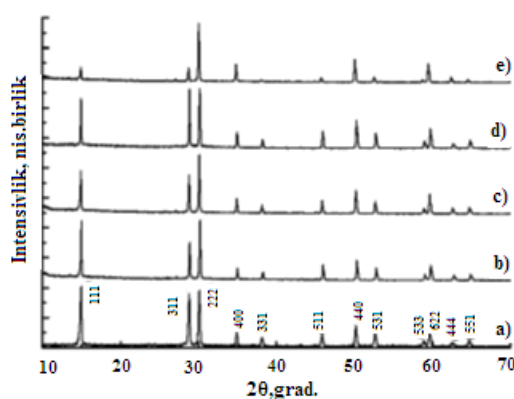
Rentgenografik ma'lumotlari xona haroratida Bruker D8 ADVANCE diffraktometri yordamida ($CuK\alpha_1$ - nurlanish) ko'p kristalli kukunlar uchun 2θ diffraksiya burchagi 10° dan 70° gacha bo'lgan standart usulga muvofiq olingan. Har bir izotermik ta'sirdan keyin namunalarning fazaviy tarkibini aniqlash va olingan birikmalarning bir fazali tarkibini nazorat qilish uchun sifatli rentgen fazali tahlil ishlatilgan.

TADQIQOT NATIJALARI.

Titrlash egri chiziqlari va gravimetrik tahlillarga ko'ra [17-20], $M^+ - Li, Na, K, Ag$ uchun $H_3OWSbO_6 \cdot nH_2O$ tarkibidagi kristalli volfram-surma kislotasi ion almashinish qobiliyatining (γ) qiymati nazariy hisoblanganga yaqin ekanligi aniqlandi. Bu kristalli volfram-surma kislotasining bir valentli metall ionlariga nisbatan yuqori tanlab olish qobiliyatidan dalolat beradi va gidratlangan antimonat volframatlar $M_x(H_3O)_{1-x}WSbO_6 \cdot nH_2O$ ($0.0 \leq x < 1.0, 0.0 \leq n < 2.0$) da proton guruhlarining metall ionlari bilan deyarli to'liq almashtirilganligini ko'rsatadi.

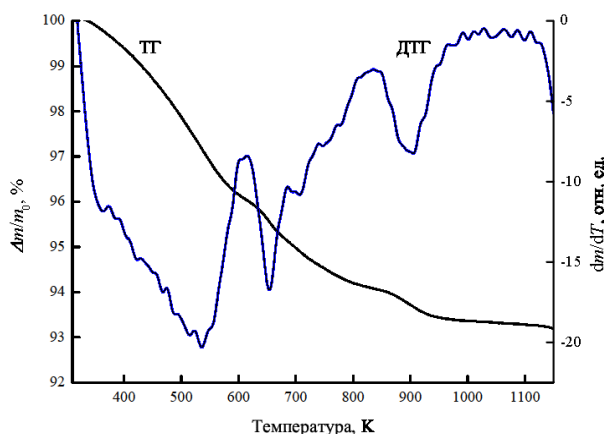
Olingan rentgenografik ma'lumotlari shuni ko'rsatadiki, volfram-surma kristalli kislotaning M^+, H^+ - shakllarining ion almashinuvi jarayoni strukturaviy o'zgarishlar bilan kechadi. Bunday holda, o'rganilayotgan namunalarning rentgenogrammalari, $H_3OWSbO_6 \cdot nH_2O$ (1-rasm, a) boshlang'ich namunasi singari, difraksiya maksimumlarining (1-rasm, b-e) qat'iy belgilangan ketma-ketligi bilan tavsiflanadi, ular kubik tizim ($Fd-3m$ fazaviy guruhi) kristallari uchun kvadratik shakl bilan qoniqli tasvirlangan. Xuddi shu nomdagi maksimumlarning shakli va yarim kengligi eksperimental o'lchovlar xatoligida o'zgarmaydi.

Bu bizga quyidagicha xulosa chiqarishimizga imkon beradi, ion almashinuvi jarayonida o'rganilayotgan barcha namunalar kation almashtirgichning (kationit) kristall panjarasi simmetriyasini saqlaydi va kogerentli tarqalish sohalari hajmida sezilarli o'zgarish bo'lmaydi.



1-rasm. Kristalli volfram-surma kislotasi havoda - quruq namunalari va uning M^+ , H^+ - shakllari rentgenogrammalari: $H_3OWSbO_6 \cdot nH_2O$ (a), $Li_{0.90}(H_3O)_{0.10}WSbO_6 \cdot nH_2O$ (b), $NaWSbO_6 \cdot nH_2O$ (e), $KWSbO_6 \cdot nH_2O$ (c), $AgWSbO_6 \cdot nH_2O$ (d).

Termogravimetrik tadqiqotlar sifatli rentgen fazali tahlil ma'lumotlari bilan birgalikda o'rganilayotgan barcha birikmalar $Fd-3m$ kosmik guruhi ichida 1020 K gacha barqaror ekanligini ko'rsatdi (1-rasm).



2-rasm. $H_3OWSbO_6 \cdot nH_2O$ ($0.0 \leq n < 2.0$) tarkibidagi dastlabki kristalli volfram-surma kislotasining termogravimetrik (TG) va differentsial termogravimetrik (DTG) termoliz egri chiziqlari.

Bu holda, kristalli volfram-surma kislotasining termal parchalanish jarayoni, uning o'rnini bosgan M^+ , H^+ - shakllaridan farqli o'laroq, kengroq harorat oralig'ini, 300 dan 1150 K gacha qamrab oladi - va olti bosqichni o'z ichiga oladi (2 -rasm). Shunday qilib, termolizning birinchi bosqichida zaif bog'langan (adsorbsiyalangan) suv 395 K gacha chiqariladi va degidratsiyaning ikkinchi bosqichiga to'g'ri keladigan intervalda (395–615 K) haroratning oshishi gidratlangan suvni olib tashlash hisobiga namuna massasining (2 -rasm, TG egri chizig'i) pasayishiga olib keladi. 2 -rasmdan ko'rinib turibdiki, DTG egri chizig'ida kuzatiladigan intensiv maksimum termolizning dastlabki ikki bosqichida sodir bo'ladigan jarayonlarning bir -biriga mos kelishini ko'rsatishi mumkin. Kristalli volfram-surma kislotasini 615 dan 695 K gacha va 695 dan 845 K gacha bo'lgan haroratda qayta ishlash (mos ravishda termolizning uchinchi va to'rtinchi bosqichlari) strukturaviy suvni olib tashlashga olib keladi, bu gidroksil guruhlarining yo'q qilinishi bilan bog'liq. Haroratning oshishi (845-975 K) Sb^{5+} ning Sb^{3+} ga qisman o'tishi va gazli termoliz mahsulotlarini bir vaqtning o'zida olib tashlash bilan bog'liq bo'lgan qaytarilish jarayonlarining paydo bo'lishiga yordam beradi.

MUHOKAMA.

Yuqorida ta'kidlab o'tilganidek, gidratlangan birikmalar (M^+ , H^+ -volfram-surma kristalli kislotasi shakllari) dastlabki volfram-surma kristalli kislotasi bilan solishtirilganda termal parchalanishning kam bosqichlari bilan ajralib turadi. Shuni ta'kidlash kerakki, (845-975 K) harorat oralig'ida o'rganilayotgan barcha namunalarda gazsimon mahsulotlarni olib tashlash bilan birga hech qanday bosqich yo'q.

XULOSA.

Shunday qilib, boshlang'ich kristalli volfram-surma kislotasi va uning M^+ , H^+ - shakllarining termolizi keng harorat oralig'ida bosqichli fazali o'zgarishlar bilan tavsiflanadi.

Aniqlanishicha, piroxlor tipidagi tuzilishga izomorf bo'lgan volfram-surma kristalli kislotaning gidratlangan birikmalari 1020 K gacha termal barqarorlikni saqlaydi. Haroratning 1150 K gacha ko'tarilishi, oxirgi reaksiya mahsulotlarini - WO_3 va murakkab surma oksidlarini o'z ichiga olgan fazalar aralashmasini hosil qilish bilan o'rganilayotgan birikmalarning kristall panjarasi simmetriyasining o'zgarishiga olib keladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Пинус, И.Ю., Ярославцев А.Б., Насыбулин Э.Н., Сергеев В.Г., Кабанов В.А. Твердые композиционные электролиты на основе кислого фосфата циркония и полианилина. Ж.: «Неорганической химии», 2006, Т.51. № 6.
2. Белинская Ф.А., Милицина Э.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы(V). Ж.: «Успехи химии». 1980, Т. 49. Вып. 10.
3. Goodenough, J.B., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Oxide-ion electrolytes. J.: «Annu. Rev.Mater. Res.», 2003, V. 33.
4. 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. Ж.: «Неорганические материалы». 2018, Т.54. № 3.
5. Бурмакин Е.И. Принципы целенаправленного синтеза высокопроводящих твердых электролитов на основе сложных оксидов. Тез. докл.: «VI Всесоюзной конф. по электрохимии». 1988, Т. 3.
6. Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Буслаев Ю.А. Стереохимические особенности кислородных соединений сурьмы. Ж.: «Неорган. химии». 1999, Т. 44. № 1.
7. Лупицкая, Ю.А., Фазлитдинова А.Г., Ховайло В.В. Диагностика структуры и свойств материалов : учеб.-метод. пособие. Ж.: «Изд-во ЧелГУ». 2017.
8. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов. Ж.: «Успехи химии». 2012, Т.81. №3.
9. Лупицкая Ю.А., Бурмистров В.А. Ионная проводимость антимонов-вольфрамов калия с частичным замещением K^+ на Na^+ или Li^+ . Ж.: «Неорган. материалы». 2013, Т.49. №9.
10. Меженина, О.А., Бурмистров В.А., Бирюкова А.А. Структура и ионообменные свойства вольфрамсурьмяной кристаллической кислоты. Ж.: «Неорганические материалы». 2015, Т.51. № 1.
11. Лупицкая, Ю.А. Применение программных комплексов при изучении структуры и протонного транспорта в полисурьмяной кристаллической кислоте. Ж.: Сб. науч. статей «Современные образовательные технологии как средство развития научно-педагогического потенциала». 2018.
12. Коваленко, Л.Ю., Бурмистров В.А., Ковалев И.Н., Лупицкая Ю.А. Термическая устойчивость полисурьмяных кислот, допированных ионами ванадия. Ж.: Сб. тез. III Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки». 2018.
13. Пальгуев С. Ф. Полимерные мембраны, полисурьмяные кислоты. Твердые электролиты с протонной проводимостью. Ж.: «Прикл. химии». 1996, Т. 69. № 1.
14. S. Nikodemski, J. Tong, R. O'Hayre. Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics. J.: «Solid State Ionics». 2013, V.253.

15. Burmistrov, V.A., Zakhar'evich, D.A. Ion-conducting defect pyrochlore phases in the $K_2O - Sb_2O_3 - WO_3$ system. J.: «Inorg. Mater.», 2003, V. 34. № 1.
16. L.Yu. Kovalenko, V.A. Burmistrov, Yu.A. Lupitskaya, I.N. Kovalev, and D.M. Galimov. Synthesis of the solid solutions $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ with the pyrochlore-type structure. J.: «Butlerov Communications». 2018, V.55. № 8.
17. Klestchov, D.G, Burmistrov V.A., Sheinkman A.I., Pletnev R.N. Composition and structures of phases formed in the process of hydrated antimony pentaoxide thermolysis. J.: «Solid State Chem.» 1991, V. 94. № 1.
18. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. «Справочник химия». 1983.
19. Uvarov, N.F. and Boldyrev, V.V. Size effects in the chemistry of heterogeneous systems. J.: «Usp. Khim.», 2001, V. 70. № 4.
20. Коваленко Л.Ю., Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А., Исаева Т.Н., Галимов Д.М. Термолиз гидрата пентаоксида сурьмы. Ж.: «Неорган. материалы». 2019, Т.55. №6.