

Структура и проводимость гидратов литиевых солей фосфорновольфрамовой кислоты

Кривецкий В.В., Федотова А.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Твердые гетерополисоединения (ГПС), т.е. гетерополикислоты и их соли состава $A_3[PM_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, где $A=H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$, $M=W$ или Mo , имеют высокую протонную проводимость, зависящую как от степени гидратации, так и от природы катиона [1-6]. В нашей работе были проведены исследования литиевых солей фосфорновольфрамовой кислоты: $Li_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $Li_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$. Было установлено, что ионная проводимость изученных солей в первую очередь определяется количеством воды, образующей гидратную оболочку, а не «кислыми» протонами. Рентгеноструктурное исследование $Li_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 13H_2O$ показало (рис.1), что в гидратной оболочке данной соли существует 2 вида молекул воды: 7 молекул H_2O – прочно связанные водородными связями с анионом, и 7 H_2O , участвующих в слабых водородных связях, что коррелирует с данными электрохимического исследования о подвижной и связанной воде.

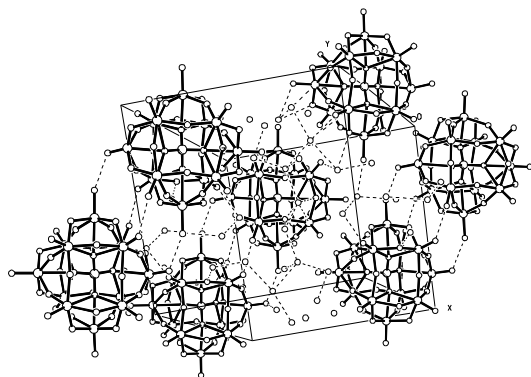


Рис.1 Упаковка гетерополианионов в структуре $Li_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 13H_2O$ (° – молекулы воды)

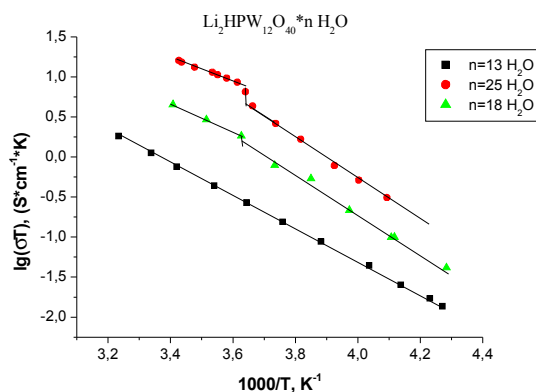


Рис.2 Температурная зависимость проводимости: 1 – $Li_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$.

На температурной зависимости проводимости сильно гидратированных солей наблюдается скачок (рис.2), который, вероятнее всего, связан с наличием сверхструктурной, «цеолитной» воды, так же участвующей в проводимости. При температуре скачка эта вода «вымораживается», в то время как «слабо связанная» вода продолжает вносить свой вклад в проводимость. Температура этого перехода зависит как от степени гидратированности гетерополианиона, так и от природы самой соли. Было показано, что при $n < 6$, когда в структуре остается только «сильно связанная» вода, протонная проводимость ГПС становится крайне низкой, сопоставимой с электропроводностью этих соединений.

Исследования показали, что данные соединения могут быть использованы в качестве ионных мембран в потенциометрических сенсорных системах чувствительных к водороду.

Литература

1. Nakamura O., Ogino I. // Proc. 3rd World Hydrogen Energy Confer. Tokyo, 1980. V.1P.119.
2. Атовмян Л.О., Ерофеев Л.Н., Коростелева А.И. и др. // Хим. Физика. 1984 Т.3. с.1518.
3. Леонова Л.С., Коростелева А.И., Укше Е.А. // Электрохимия. 1984. Т.23. С. 1619.
4. Коростелева А.И., Леонова Л.С., Укше Е.А. // Электрохимия 1987. Т.23. № 10. С.1349.
5. Штейнберг В.Г., Ерофеев Л.Н., Коростелева А.И., Леонова Л.С., Укше Е.А. // Элеткрохимия. 1988. Т. 24. №7. с.954.
6. Укше Е.А., Леонова Л.С., Атовмян Л.О. и др. Докл. АН СССР. 1985 Т.285. С.1157.