

## ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ КРЕМНЕВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ В СОСТАВЕ КОМПОЗИТА С МЕЗОПОРИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ ТИПА SBA-15 И MCM-41

© И. В. Пономаренко\*, С. Д. Кирик\*\*, 2013

\*Институт химии и химической технологии СО РАН,

Красноярск, Россия, vinrocetin@icct.ru

\*\*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Композитные материалы типа кристаллогидрат в пористой матрице рассматриваются как одно из перспективных направлений по созданию протонных проводников. В последнее время, в качестве твердых электролитов применяются В таких системах, кристаллогидрат обеспечивает протонную проводимость, а пористая матрица обеспечивает механическую стабильность композита (или мембраны на его основе), препятствуя его разрушению вследствие фазовых превращений при гидратации-дегидратации и плавлении-кристаллизации кристаллогидрата, а так же, вследствие размерного эффекта, способна в некоторых пределах менять термодинамические характеристики кристаллогидрата. Особое значение для конечных характеристик имеет состояние кристаллогидрата в композите. В частности, интерес представляет форма кристаллогидрата в порах матрицы, степень гидратации, размер зерен кристаллогидрата. Настоящее сообщение посвящено исследованию состояния кристаллогидрата кремнийвольфрамовой кислоты в порах мезопористых силикатных матриц MCM-41 и SBA-15 методом рентгеновской дифракции.

Композиты «кристаллогидрат в пористой матрице» готовились путем пропитки мезопористых материалов MCM-41 и SBA-15 водным раствором кремнийвольфрамовой кислоты различной концентрации, с последующей сушкой при 80°C. Для SBA-15 были приготовлены образцы с содержанием 10, 30, 50, 65, 75 % и для MCM-41 - с содержанием 50, 65, 75 %. Дифракционные данные получены с помощью дифрактометра PANalytical X'Pert Pro в диапазоне углов  $2\theta$  5 – 80° на медном излучении.

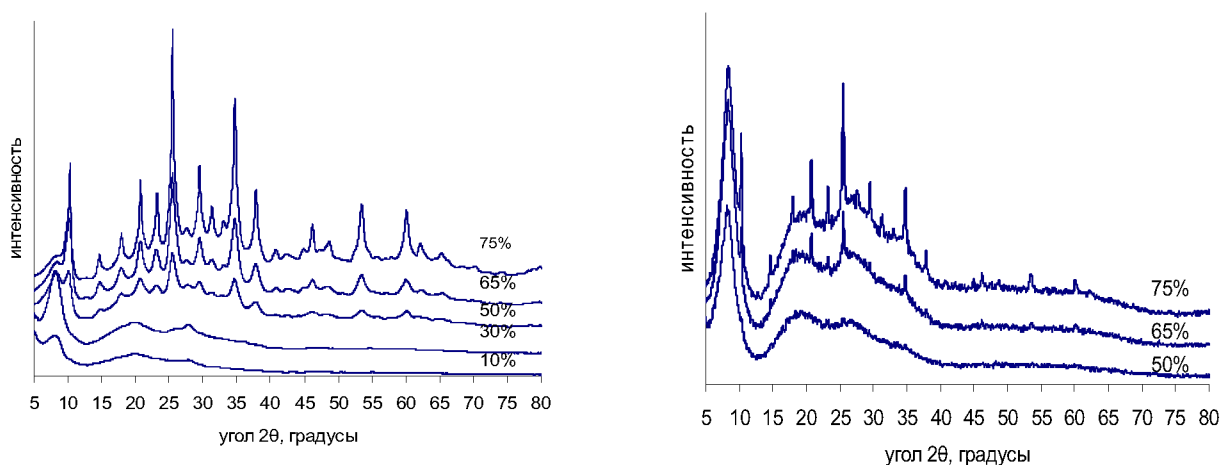


Рис. 1. Дифрактограммы композитов на основе SBA-15 (слева) и MCM-41 (справа)

Рентгенограммы образцов в последовательности увеличения содержания кислоты представлены на рис. 1. Для образцов на основе SBA-15 с

содержанием 10 % и 30 % наблюдается отсутствие кристаллической фазы, в то же время имеется широкий максимум в районе  $8,5^\circ$ , появляющийся на рентгенограмме в присутствии кремнийвольфрамовой кислоты, вероятно, в аморфном состоянии. При концентрации 50 % и выше появляются рефлексы фазы  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , с относительным уменьшением максимумов аморфной кремнийвольфрамовой кислоты. На рентгенограмме образца с содержанием кислоты 75 % отчетливо наблюдаются рефлексы сложной формы, по-видимому, представляющие сумму максимумов с разной полушириной от зерен кристаллогидрата разного размера. Рентгенограммы всех образцов показавших наличие кристаллической фазы, были проанализированы в предположении бимодального строения максимумов. Вычисленные размеры области когерентного рассеивания (ОКР) приведены в таблице 1. Во всех образцах имеется мелкодисперсная фаза с размером ОКР около  $170 \text{ \AA}$ . Несмотря на то, что вычисленная величина больше, чем размер пор SBA-15 ( $75 \text{ \AA}$ ), предполагаем, что она соответствует частицам, находящимся в порах, т.к. их размеры вдоль оси цилиндрических пор не ограничиваются диаметром пор. Оценка размеров ОКР для второй компоненты дает примерно  $380 \text{ \AA}$ , причем это значение увеличивается с ростом содержания кремнийвольфрамовой кислоты до 760. Данная компонента располагается вне пор мезопористого материала, и размер частиц не ограничен размером пор, вследствие чего он увеличивается с ростом содержания кремнийвольфрамовой кислоты. Для образца с содержанием 75 %, наблюдается скачкообразное увеличение размера и содержания фазы располагающейся вне пористой матрицы. Вероятно, данные изменения являются следствием полного (или почти полного) заполнения пор пористой матрицы.

Таблица 1  
Полуширина пика рентгеновской дифракции (положение  $25,5^\circ$ ) и размер ОКР композитных материалов с различным содержанием кремнийвольфрамовой кислоты

Обр.	фаза	ННВ, °	Размер ОКР, $\text{ \AA}$	W, %
sba-50	1	1,02	170	87
	2	0,45	380	13
sba-65	1	1,05	162	84
	2	0,40	430	16
sba-75	1	0,95	180	76
	2	0,23	760	24
mcm-65		0.27	630	
mcm-75		0.26	650	

На рентгенограммах материалов на основе MCM-41, так же был обнаружен максимум в районе  $8,5^\circ$ , который в отличие от композитов на основе SBA-15 не исчез с появлением кристаллической фазы кремневольфрамовой кислоты при увеличении её содержания, а наоборот стал более интенсивным. В то же время, обнаруженные при содержаниях 65 % и выше пики кристаллической фазы имеют малую полуширину ( $0.26-0.27^\circ$ ), соответствующий им размер ОКР более  $600 \text{ \AA}$  при размере пор  $40 \text{ \AA}$ ., т.е. данная фаза находится вне пор силикатной матрицы. Таким

образом, можно утверждать, что кристаллизация кремнийвольфрамовой кислоты протекает только вне пор мезопористого материала, а внутри пор, она остается в аморфном виде.

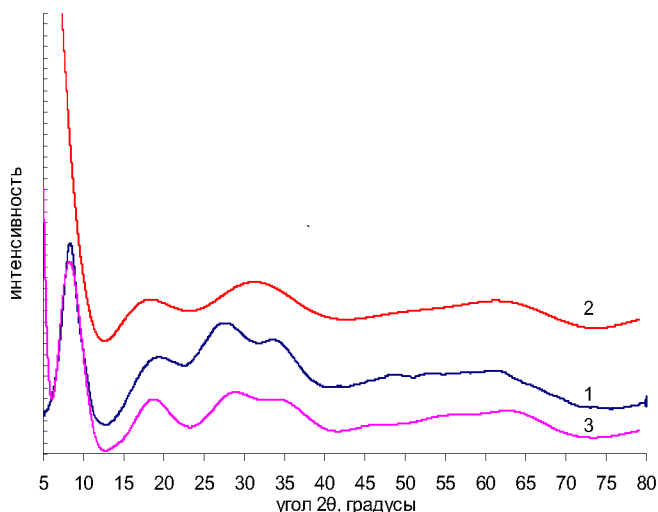


Рис. 2. Кривые рассеивания рентгеновского излучения: 1 – экспериментальная для образца МСМ-75, 2 – на отдельном анионе Кеггина (расчетная), 3 – на ансамбле из анионов Кеггина (расчетная)

Анализ аморфной составляющей кремневольфрамовой кислоты в порах матрицы проводился путем моделирования рентгенограммы [1] в области от 5 до 80°. Из экспериментальных рентгенограмм сравнения выделялся фон и кристаллическая составляющая. По уравнению Дебая была рассчитана кривая рассеивания на анионе Кеггина, рассчитанная рентгенограмма, в целом, имела сходство с экспериментальной (рис 2, кривые 1 и 2), но не воспроизводила некоторых деталей экспериментальной кривой (например, максимумы в районе 8,5°, 28,5 ° и 34,5°).

Для уточнения, была рассчитана кривая рассеивания на ансамбле из анионов Кеггина, указанные выше детали воспроизводились при среднем расстоянии между анионами около 10,5Å, что соответствует расстоянию в кристаллической фазе. Рассчитанная рентгенограмма удовлетворительно воспроизводит детали экспериментальной (рис. 2, кривые 1,3).

Таким образом, рентгенодифракционным методом установлено существование кремневольфрамовой кислоты в трех формах: 1) в аморфном виде внутри пор мезопористой матрицы; 2) в кристаллическом виде внутри пор мезопористой матрицы; 3) в кристаллическом виде снаружи мезопористой матрицы.

В композитах на основе SBA-15 при увеличении содержания кремневольфрамовой кислоты наблюдается её переход из аморфной формы в кристаллическую.

В композитах на основе МСМ-41 переход из аморфной формы в кристаллическую не наблюдается вследствие малого размера пор.

Кремневольфрамвая кислота в аморфной форме может быть представлена как неупорядоченный ансамбль анионов Кеггина со средним расстоянием между ними 10,5Å и гидратной водой располагающейся в полостях между ними

### Список литературы

1. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Мир. 1976. С. 256.